

N° d'ordre : 224

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur-Ingénieur

PAR

Henri CALVAYRAC

Ingénieur I. N. S. A. et E. F. P.

PREMIÈRE THÈSE

**Essais de préparation par voie anionique
de nouveaux polymères photoréticulables**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 30 Avril 1966

devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

Ch. EYRAUD

G. VALLET

J. GOLÉ

}
Examineurs

N° d'ordre : 224

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur-Ingénieur

PAR

Henri CALVAYRAC

Ingénieur I. N. S. A. et E. F. P.

PREMIÈRE THÈSE

Essais de préparation par voie anionique de nouveaux polymères photoréticulables

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**soutenues le 30 Avril 1966
devant la Commission d'examen**

MM. M. PRETTRE

Président

Ch. EYRAUD

G. VALLET

J. GOLÉ

Examineurs

THÈSES

Présentées

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Pour obtenir

le Grade de Docteur-Ingénieur

par

HENRI CALVAYRAC

Ingénieur A. E. C. I.



Présentée

Essais de préparation par voie anionique
de nouveaux polymères photoréactifs

Présentée

Présentée par M. CALVAYRAC

Présentée le 29 Avril 1974
Présentée par M. CALVAYRAC

Présentée

Présentée

Présentée

Présentée

Présentée

UNIVERSITE de LYON
FACULTE des SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henry,
DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie Générale II
COLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie Appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie

Professeurs (suite)

MM. BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
BOLIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire théorique
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie Analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique Nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie Générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique Nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique Expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie Animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie Appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie Générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie Biologique
DESCOTES	Chimie Organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique Générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie Générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie Végétale
DAVID Jean	Biologie Animale
TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.

Maîtres de Conférences (Suite)

MM. LAURENT	Chimie Organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie Minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse Numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie Végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie Macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint -

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

17117 - 17118

Le présent rapport a été rédigé sous la direction de
Monsieur le Ministre de l'Intérieur et de Monsieur le
Secrétaire d'Etat.

Il a été établi d'après les données
fournies par les services de l'Intérieur et de l'Instruction
publique, ainsi que par les services de la Justice et
de l'Administration des Finances.

Le présent rapport a été rédigé par
Monsieur le Ministre de l'Intérieur, Monsieur le
Secrétaire d'Etat, Monsieur le Ministre de la Justice et
Monsieur le Ministre de l'Administration des Finances.

Le présent rapport a été rédigé par
Monsieur le Ministre de l'Intérieur, Monsieur le
Secrétaire d'Etat, Monsieur le Ministre de la Justice et
Monsieur le Ministre de l'Administration des Finances.

Le présent rapport a été rédigé par
Monsieur le Ministre de l'Intérieur, Monsieur le
Secrétaire d'Etat, Monsieur le Ministre de la Justice et
Monsieur le Ministre de l'Administration des Finances.

A ma famille



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0032

A V A N T -- P R O P O S

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître, Monsieur Jean GOLÉ, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la bienveillante attention et la haute compétence avec lesquelles il nous a toujours guidé.

Qu'il nous soit permis de remercier Monsieur le Professeur PRETTRE, Correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie à l'I.N.S.A., pour avoir bien voulu accepter de présider notre jury.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Messieurs les Professeurs CH. EYRAUD et G. VALLET, qui ont bien voulu examiner ce travail.

Nos remerciements vont aussi à la Société LUMIERE, dont l'aide matérielle a permis la réalisation de cette thèse. Que Monsieur VIGAN, Directeur de la Production, et Monsieur LEFRANCQ, Directeur chargé des relations extérieures, trouvent ici l'expression de notre reconnaissance pour le bienveillant intérêt qu'ils nous ont toujours témoigné.

Il nous est agréable de pouvoir exprimer notre respectueux attachement et notre profonde gratitude à Monsieur VOISIN, Ingénieur de la Société LUMIERE, dont l'avis autorisé nous a été si souvent précieux dans l'orientation de nos recherches.

Nous n'oublierons pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'I.N.S.A., dont l'enseignement et les conseils nous ont été si utiles. Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre chaleureuse sympathie.

- I N T R O D U C T I O N -

DIFFERENTES COMPOSITIONS PHOTSENSIBLES

à BASE de POLYMERES

CARACTERISTIQUES de nos METHODES de PREPARATION

On s'accorde à reconnaître que la première image photographique fut obtenue par NIEPCE vers 1822. Rien ne prouve d'ailleurs que l'argent corné (chlorure d'argent fondu) n'ait pas fait l'objet d'applications similaires dans quelque laboratoire d'alchimiste, au delà du Moyen-Age. Le procédé de NIEPCE utilisait les propriétés remarquables du bitume de Judée, qui, sous l'action de la lumière, devient insoluble dans ses solvants habituels. Le bitume de Judée est un mélange complexe de polymères hydrocarbonés, dont certains présentent une insaturation partielle. C'est dire que les compositions photosensibles, à base de polymères, sont parmi les plus anciennes en photographie.

A l'heure actuelle il existe de très nombreuses versions du phénomène précédent. Sans pouvoir concurrencer par leur sensibilité les systèmes aux halogénures d'argent, les systèmes à base de polymères sont particulièrement adaptés aux procédés de reproduction photomécanique : photogravures, circuits imprimés, etc... Enfin ils sont préférables à ceux-ci lorsqu'une bonne tolérance aux environnements radioactifs est exigée. Sauf rares exceptions, les diverses compositions photosensibles à base de polymères opèrent par insolubilisation des plages exposées (fig.1).

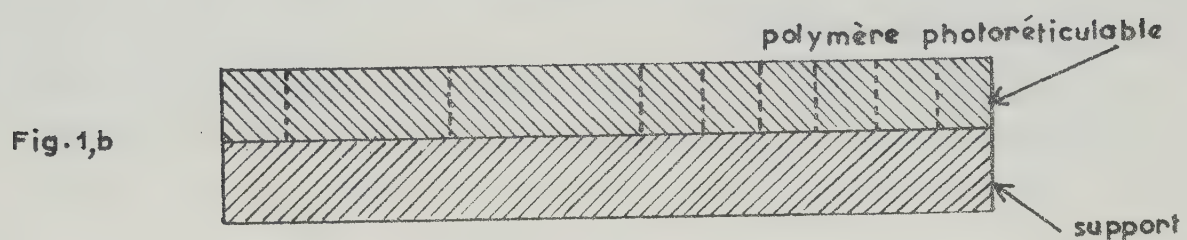
Le dépouillement s'effectue alors avec un solvant qui peut être celui-là même qui a été utilisé pour étendre le polymère. L'image obtenue peut ensuite servir de réserve pour une attaque chimique du support, ou donner lieu à diverses applications superficielles : encrage, teinture, etc...

La littérature concernant les compositions photosensibles à base de polymères est très vaste. Une bibliographie complète ne compterait pas moins de trois cents références de brevets ou publications. HEPHER (1) a donné récemment un résumé chronologique des différents systèmes proposés. Pour notre part nous distinguerons :

- les compositions photosensibles obtenues par dispersion d'un composé photopolymérisable au sein d'un polymère support (2) à (18),
- les systèmes dans lesquels on provoque l'insolubilisation d'un polymère préexistant par une réaction photochimique mettant en jeu un composé photosensible en dispersion dans ce polymère (19) à (23),
- et les systèmes dans lesquels le composé photosensible est incorporé comme substituant de la chaîne macromoléculaire.

Ces derniers sont de loin les plus intéressants car ils permettent une bonne définition de la surface-image et un dépouillement aisé. On utilise principalement des substituants azotés (diazotiques, azides, stilbazoles), des substituants polycycliques et surtout des substituants éthyléniques (fonctions éthyléniques α carbonylées, groupements vinylidènes et parfois même vinyles).

Coupe schématique d'une composition
photosensible à base de polymère



1,a original

1,d image négative en relief après dépouillement

Nous examinerons rapidement comment en fonction des divers substituants, le problème de leur introduction dans une chaîne macromoléculaire a été résolu. Les différents cas envisagés permettront de mettre en évidence l'originalité de nos méthodes de préparation.

1) - Substituants azotés :

a) Diazoïques : Les résines les plus répandues sont obtenues par condensation de la 1-diazo-4,4-diphénylamine avec le formaldéhyde (fig.2,a). Un tel matériau est facilement soluble dans l'eau du fait du caractère ionique des groupements diazo, mais, par exposition à la lumière, ceux-ci sont détruits et la résine devient insoluble.

b) Azides : Les azides réagissent vivement aux radiations de courtes longueurs d'onde suivant la réaction de la figure 2,b. Toutefois les groupements azides attachés à un noyau organique sont beaucoup plus stables et peuvent être utilement incorporés à une chaîne macromoléculaire. Des systèmes de ce genre ont été décrits par UNRUH (24) et VAN ALLAN (25). L'insolubilisation y est provoquée par le couplage des radicaux formés lors de la décomposition des fonctions azides. Les résines sont préparées par action de l'azoture de sodium sur un sel de diazonium de polyvinyl-aniline, ou par action du chlorure de l'acide azidophtalique sur l'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé.

c) Stilbazoles : Les polymères à substituants stilbazoles (fig.2,c) peuvent se classer dans le groupe des substituants azotés, du fait du caractère ionique apporté par leurs sels quaternaires. La réticulation est due à une dimérisation par la fonction éthylénique du groupement $-CH=CH-Ar$ (26). Ils ont été

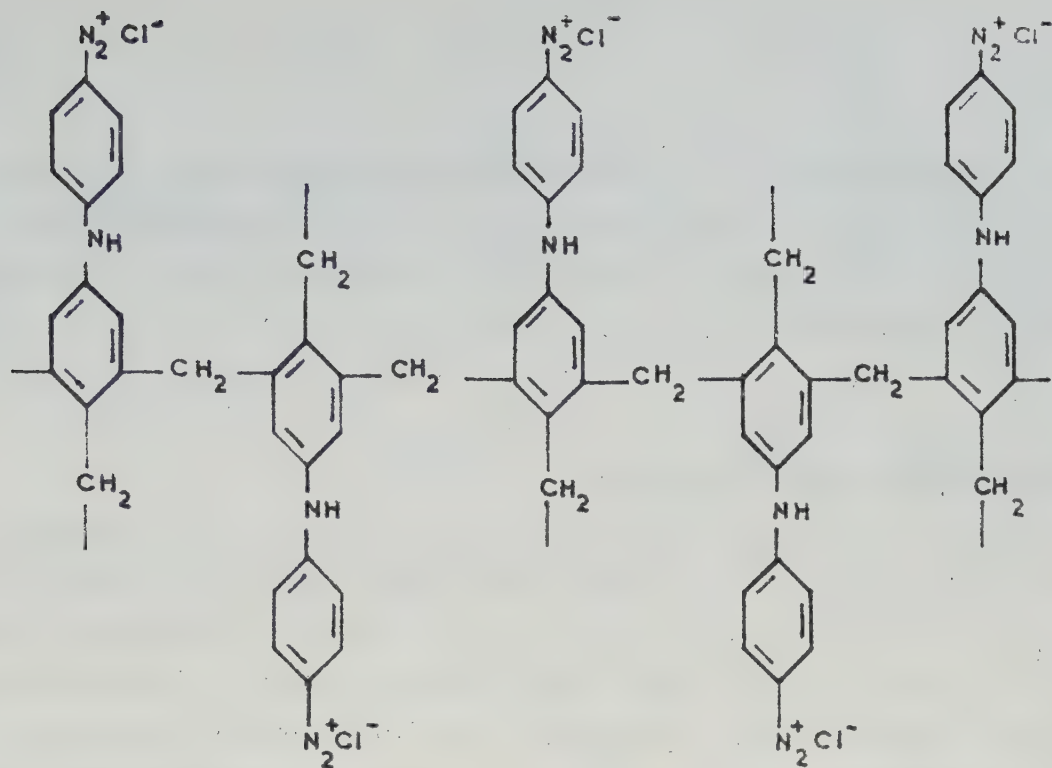


Fig. 2,a

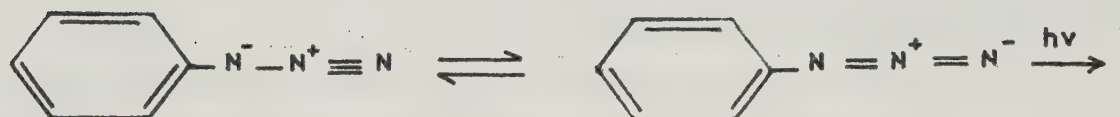


Fig. 2,b

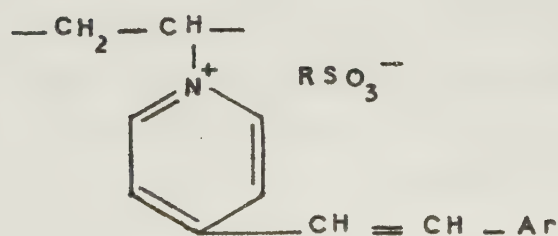


Fig. 2,c

préparés, par LEUBNER (27) et ROBERTSON (28) notamment, par condensation d'aldéhydes aromatiques sur des sels quaternaires de polyvinylpyridines ayant un groupement méthyle en ortho ou en para de l'atome d'azote.

2) - Substituants polycycliques.

SCHROTER et RIEGER (29) ont décrit des polymères dérivés de l'alcool polyvinylique, qui renferment comme substituants des groupes iso ou hétérocycliques comportant aux moins 3 noyaux hexagonaux unis linéairement (comme dans l'anthracène). L'insolubilisation par la lumière est déterminée par l'association de ces noyaux au niveau des sommets 9-10. Un exemple intéressant en est l'anthracène-aldéhyde acétal de l'alcool polyvinylique.

3) - Substituants éthyléniques.

Les systèmes photosensibles à base de polymères substitués par des groupements éthyléniques sont très nombreux et s'inspirent pour beaucoup des procédés au polyvinylcinnamate, tel qu'il est schématisé dans la figure 3,c. On sait en effet que l'acide cinnamique et ses dérivés cis ou trans sont facilement dimérisables par la lumière de courtes longueurs d'onde en composés truxiniques (fig.3,a) ou truxilliques (fig.3,b). Plusieurs auteurs se sont attachés à introduire des groupements éthyléniques α carbonylés dans une chaîne de polymère. Nous énumérons ci-dessous les principales méthodes de préparation utilisées, les procédés permettant d'introduire des groupements vinyldènes ou vinyles n'en étant en général que des variantes.

a) Procédés par condensation : MICHIELS et THIEBAUT (30) ont élaboré toute une série de polymères photosensibles par condensation de diols et de diacides éthyléniques et plus particulièrement de l'acide cinnamylidène malonique.

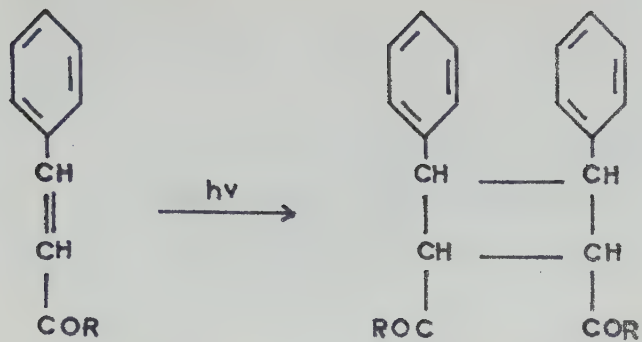


Fig. 3a

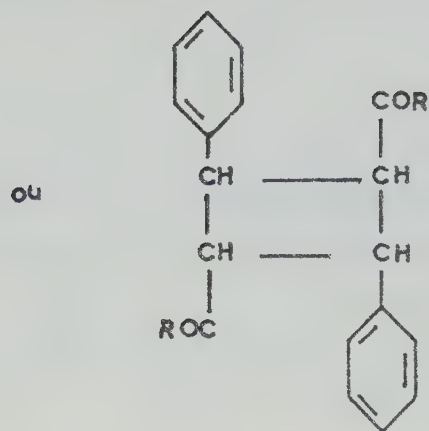


Fig. 3b

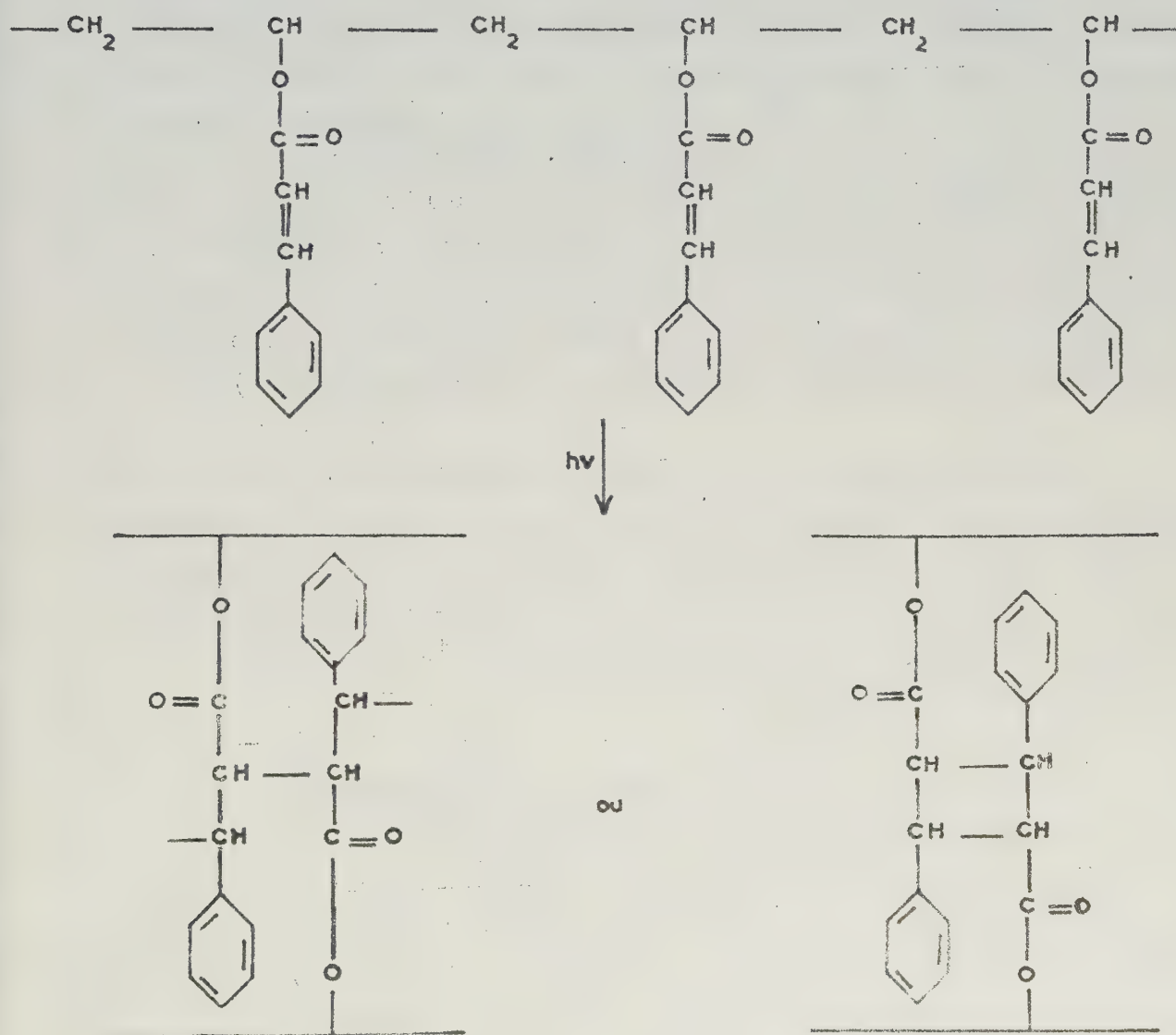


Fig. 3c

THOMA et RINKE ont préparé de la même façon des polymères photoréticulables ayant la structure de polyamides (31) ou de polycarbonates (32). Par exemple ceux obtenus par condensation du diméthylester de l'acide 1,4-phénylènebisacrylique et du γ, γ' -diaminopropylglycol éther — ou de 2,2 — (4,4'-dihydroxydiphényl) propane et de 4,4'-dihydroxy-3-méthoxychalcone.

b) Procédés par estérification : On opère généralement à partir de polymères ayant des groupements hydroxyles réactifs, tels que l'alcool polyvinylique (33) (34), les résines époxydes (35) (36), la cellulose (33) (34) (37) ou ses dérivés hydroxylés. Les agents d'estérification peuvent être un acide non saturé aliphatique, l'acide cinnamique (et ses dérivés), et même des acides hétérocycliques à chaîne latérale non saturée. La réaction est généralement conduite avec le chlorure de l'acide. BURG (38) (39) (40) a également proposé l'action similaire d'acides α -méthyl et α -chloro-acryliques sur des N-alkoxyméthylpolyamides.

Un deuxième groupe de procédés de préparation utilisé au départ des polymères renfermant des fonctions acides — acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé, copolymère styrène-anhydride maléique — que l'on estérifie par des composés hydroxylés qui renferment au moins une fonction éthylénique α -carbonylée — hydroxychalcone notamment (41).

c) Procédés utilisant la réaction de KNOEVENAGEL entre aldéhydes et composés à H labile.

UNRUH et ALLEN (42) ont préparé des polymères comportant des groupements benzylidène ou cinnamylidène, en α d'une fonction carbonyle, par action d'aldéhydes aromatiques sur la polyvinylacétophénone et ses homologues. Un autre procédé consiste à faire réagir

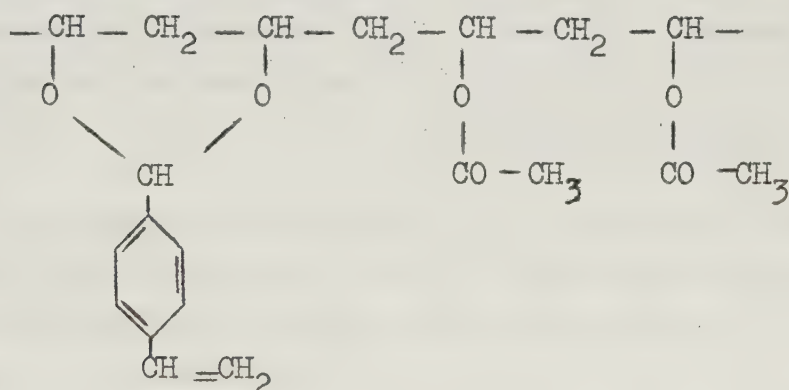
sur un copolymère de styrène et d'anhydride maléique un aldéhyde aromatique hydroxylé — tel que 4(3-hydroxypropoxy)benzaldéhyde — puis à condenser sur le polymère substitué l'acétophénone.

d) Procédés utilisant la réaction de FRIEDEL et CRAFTS.

ALLEN et VAN ALLAN ont décrit des polycinnamoylstyrènes préparés, ou par action de chlorures d'acides oléfiniques sur le polystyrène en présence de chlorure d'aluminium, ou par action de ces mêmes chlorures d'acides sur le monomère, suivie de la polymérisation (43).

e) Formation d'acétals.

Un procédé de préparation particulièrement intéressant est l'action sur l'alcool polyvinilique d'un aldéhyde aromatique substitué en ortho ou en para par un groupement terminal méthacryloyl, vinylidène ou même vinyle. E.L. MARTIN (44) a ainsi préparé tout récemment le styrène-aldéhyde-acétal de l'alcool polyvinilique de formule :



f) Formation de polyuréthanes :

SCHELLENBERG (45) a réalisé la synthèse de polyuréthanes photosensibles par polymérisation de l'isocyanate de l'acide éthylacrylique et condensation sur le polymère d'un composé hydroxylé comportant le groupement $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{|}{\text{CO}}$.

De nombreuses voies ont donc été explorées dans le but de réaliser des compositions photosensibles à base de polymères. Nous avons pour notre part essayé de préparer de nouveaux polymères photoréticulables par des procédés exclusivement anioniques. Nous avons mis en oeuvre notamment des réactions de substitution, de polymérisation et de greffage.

Nous verrons que l'action des chlorures d'acides oléfiniques sur certains polymères polymétallés permet de préparer des produits nouveaux, comportant le groupement photosensible $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{|}{\text{CO}}$ et de morphologie voisine de celle des polymères obtenus par les procédés préalablement cités C)c et C)d (fig.4,a).

Nous avons également polymérisé l'acroléine en utilisant des catalyseurs anioniques, nous inspirant en cela des méthodes de SCHULZ. Nous avons ainsi préparé des polymères qui renferment dans leur chaîne de nombreuses séquences de fonctions vinyliques (fig.4,b). Il en va de même pour les polymères greffés obtenus par fixation d'aldéhydes éthyléniques sur des polymères polycarbanioniques (fig.4,c).

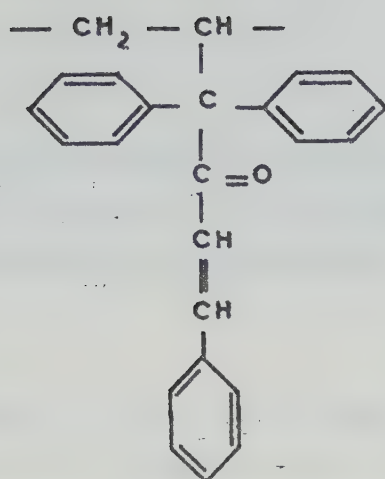


Fig. 4,a

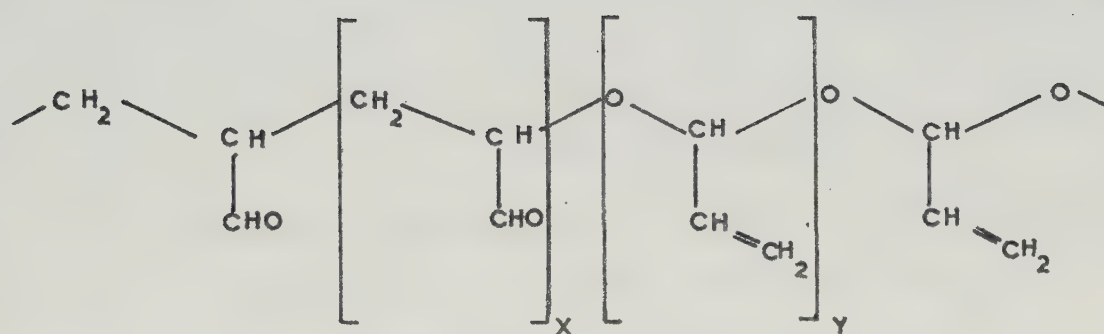


Fig. 4,b

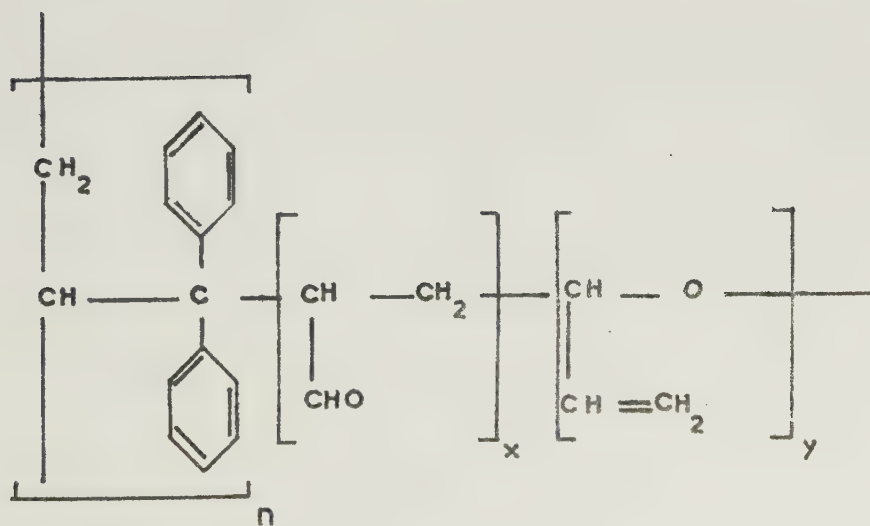


Fig. 4,c

Nous avons déjà signalé l'activité photosensible de ces résines (46) (47) et pensons qu'il s'agit là d'une voie particulièrement fertile pour l'élaboration de nouveaux polymères photoréticulables.

Dans les deux premières parties de notre exposé nous décrirons la préparation et les propriétés particulières des différents polymères synthétisés, la troisième partie étant consacrée à l'étude de leur aptitude à la photoréticulation et à la discussion de celle-ci.

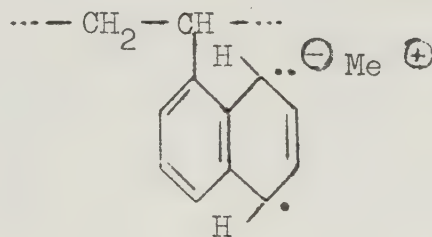
P R E M I E R E P A R T I E

ESSAIS de PREPARATION de POLYMERES PHOTOSENSIBLES
par ACTION de COMPOSES HALOGENES OLEFINIQUES
sur des POLYMERES POLYMETALLES

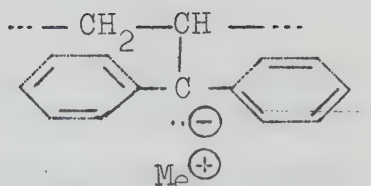
C H A P I T R E - I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La métallation des polymères est une technique relativement nouvelle, puisque cette possibilité semble avoir été décrite pour la première fois par BRAUN (48) en 1959, à propos du polystyrène lithié. Depuis, cette méthode a été illustrée par de nombreux auteurs, dont LEAVITT et MATTERNAS (49) (50), REMPP et DONDOS (51) (52), GOLÉ et GOUTIERE (53) (54) (55) (56), REMBAUN et MOACANIN (57), BRAUN (58), GREBER et EGLE (59) (60) (61). Il importe toutefois de faire des distinctions parmi les divers polymères polymétallés décrits. Certains ont, en effet, la structure d'ion-radical, l'association métal-polymère revêtant la forme d'un complexe d'addition. C'est le cas notamment du polyvinylnaphtalène-sodium tel qu'il a été préparé en 1962 par GOLÉ et GOUTIERE (53) (54), puis par REMBAUN et MOACANIN (57).



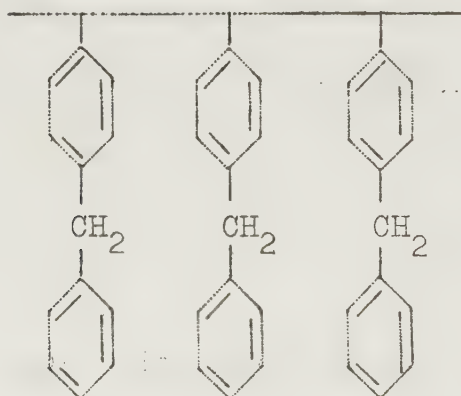
Il peut se faire aussi que le métal soit substitué à un atome d'hydrogène comme dans le polydiphénylpropène sodé, dont la



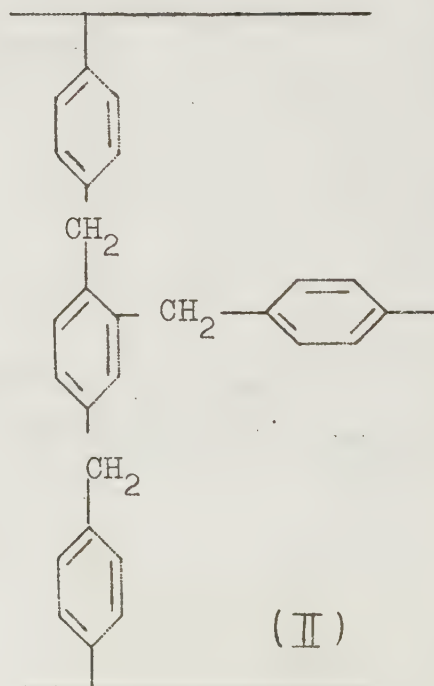
synthèse a été décrite par DONDOS et REMPP (51) (52) également en 1961.

Les agents de métallation le plus généralement utilisés sont les métaux alcalins. GREBER et EGLE (62) (63) (64) ont toutefois mentionné récemment l'inclusion d'atomes d'aluminium, de silicium et de magnésium dans des polymères ou copolymères préformés.

L'action de composés halogénés sur de tels polymères polymétallés a rarement été décrite. WENGER et YEN (65) ont cependant envisagé la préparation de polymères ramifiés par action sur le polystyrène lithié de composés mono ou polychlorométhylés. Suivant que ces auteurs utilisent des composés monofonctionnels, comme le chlorure de benzyle, ou trifonctionnels, comme le 1, 2, 4-tri(chlorométhyl)benzène, ils ont obtenu des polymères en forme de "peigne" (I) ou en forme "d'étoile" (II) :

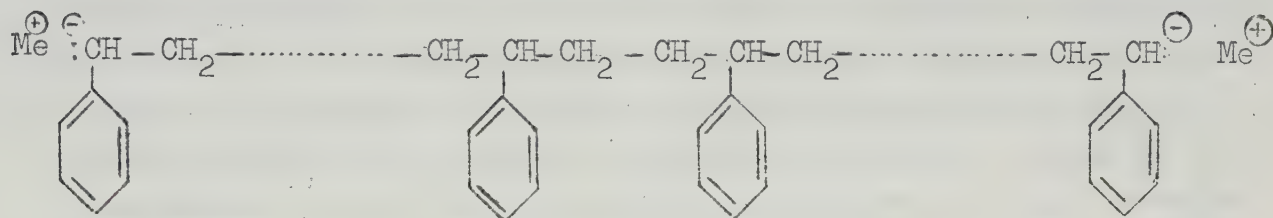


(T)



(II)

Ils ont pu établir que les matériaux synthétisés étaient homogènes en ce qui concerne leur composition et aussi quant à la distribution des longueurs de chaîne. Les polymères du second type ont en particulier une courbe de distribution en poids qui présente un maximum à 3 fois la masse moléculaire du matériau de départ, ce qui indique un rendement élevé de la réaction de substitution. REMPP et LOUCHEUX (66) ont également étudié l'action de divers composés halogénés sur le polystyrène "vivant", c'est-à-dire préparé par voie anionique selon la méthode de SZWARC et dont la structure est celle d'un polymère dicarbanionique :



Ces auteurs ont ainsi préparé divers polymères α - ω difonctionnels, notamment lorsque les réactions de substitution étaient conduites avec les chlorure et bromure d'allyle, le chlorure de butyle ou encore avec le chlorure de benzoyle ou la N-bromophthalimide. Par contre le chloracétate d'éthyle, le bromobenzène, la p.bromoaniline et quantité d'autres produits donnent avec ce même polymère une réaction de désactivation protonique. Dans ce cas le réactif cède au polymère un atome d'hydrogène. GOUTIERE (54) n'a pas non plus observé d'alcoylation par action de l'iodure de méthyle sur le polyvinylnaphtalène-sodium, la réaction étant vraisemblablement la même que celle décrite par MORANTZ et WARHURTZ (67) dans le cas du naphthalène-sodium.



A supposer que les réactions des composés halogénés sur les polymères polymétallés ne diffèrent en rien de celles sur les mêmes espèces carbanioniques ou ion-radicalaires, non liées à un polymère, on peut aussi citer ici les travaux de HAUSER, NORMANT et WITTIG.

Au nombre des réactions décrites par HAUSER à propos du diphénylméthane sodé, figurent notamment des réactions de carbonatation (63), d'alcoylation (69), d'acylation (68) et d'addition sur les doubles liaisons conjuguées (70). Les rendements indiqués sont bons quant aux réactions d'alcoylation, notamment avec les chlorures de benzyle, de benzhydrile, d' α -phényléthyle et d'amyle, mais faibles en ce qui concerne les réactions d'acylation (inférieur à 26 % avec le chlorure de benzoyle). NORMANT et ANGELO (71) ont métallé l'acétophénone en utilisant le naphthalène-sodium et décrit l'action du bromure d'allyle sur le produit obtenu. Ils n'ont toutefois observé que des rendements négligeables en dérivé monoallylé. ROUZAUD (72) a de même indiqué la substitution de divers chlorures d'acides sur des dérivés 9-substitués du fluorénylpotassium, mais sans mentionner le rendement. Enfin l'action des dérivés halogénés vinyliques sur le phényl-lithium a été étudiée par WITTIG (73) qui a observé la réaction suivante :



On pouvait donc espérer obtenir des réactions similaires sur des polymères polycarbanioniques et attendre de celles-ci de nouveaux et intéressants moyens de synthèse.

C H A P I T R E - II

PREPARATION DE POLYMERES POLYMETALLES

L'action qui paraît la plus indiquée sur les polymères polymétallés, en vue de la synthèse de résines photosensibles, est celle des chlorures d'acides oléfiniques. On peut espérer dans ce cas une réaction de substitution conduisant à des produits renfermant le groupement photosensible $-\overset{|}{\text{CO}}-\text{CH}=\text{CH}-$. Toutefois l'étude bibliographique précédente ne fait mention d'aucune réaction de ce genre sur aucune sorte de polymère métallé. Nous avons donc été amenés à préparer à la fois des polymères métallables par addition et des polymères métallables par substitution et à étudier l'action sur ceux-ci de divers composés halogénés, et plus particulièrement des chlorures d'acides éthyléniques.

I - PREPARATION de POLYVINYL-1 NAPHTALENE .-

1)- Principe.

Le polyvinyl-1-naphtalène a été préparé par de nombreux auteurs et plus dernièrement par GOLÉ et GOUTIÈRE (53), qui ont en outre montré la possibilité de métallation d'un tel polymère.

Nous avons suivi le même schéma de préparation, c'est-à-dire, à partir du naphtalène, formation intermédiaire de méthyl-naphtylcarbinol, déshydratation de celui-ci en vinyl-1-naphtalène et polymérisation. Nous avons d'abord opéré comme ces auteurs, par voie magnésienne à partir de 1-bromonaphtalène, puis par acétylation et réduction par le borohydrure de potassium. Les rendements en méthyl-naphtylcarbinol sont à peu près identiques dans

les deux cas. La déshydratation en vinyl-1-naphtalène a été effectuée comme indiqué par GOUTIÈRE (53) par chauffage de l'alcool à 130-140° avec du sulfate acide de potassium. Nous avons amélioré la méthode par addition de cuivre métallique qui s'est révélée favorable et nous a permis d'obtenir couramment des rendements voisins de 85 % en vinyl-1-naphtalène. Le cuivre semble en effet favoriser une répartition de température plus homogène lors de la déshydratation, et de plus son rôle catalytique comme inhibiteur de polymérisation a été mentionné par certains auteurs (74). Le vinyl-1-naphtalène a été polymérisé en émulsion. Nous avons également opéré la polymérisation en solution par voie photochimique

2)- Partie expérimentale : synthèse du méthylnaphtylcarbinol.

a) par l'intermédiaire du magnésien : Le mode opératoire suivi est celui décrit par GOLÉ et GOUTIÈRE au Bulletin de la Société Chimique 1965, page 160.

b) par acétylation : A 43 g de naphtalène en solution dans 300 cm³ de CS₂ on ajoute d'abord 72 g de chlorure d'acétyle, puis progressivement 120 g de chlorure d'aluminium. La température est maintenue en dessous de 7°C tout au long de l'addition. Après trois heures d'agitation, le complexe cétonique est recueilli sur filtre en verre fritté, lavé avec du benzène sec, puis hydrolysé par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique 5 N. La couche organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après filtration on chasse le solvant et distille la cétone qui passe pratiquement incolore à 165-168° sous 15 mm de mercure.

La réduction est effectuée en solution méthanolique par addition de 30 g de BH₄K. Après destruction par l'eau de l'excès

de borohydrure, l'alcool se sépare. On le filtre et le purifie par recristallisations successives dans l'éther de pétrole ($T = 66^\circ$). Le rendement à partir du naphthalène est voisin de 55 %.

3)- Préparation du vinylnaphthalène.-

Le méthylnaphtylcarbinol est déshydraté par distillation sous vide en présence de KHSO_4 et de cuivre. On mélange dans un ballon Claisen 20 g de carbinol, 10 g de KHSO_4 et 0,5 g de poudre de cuivre. Le vinyl-1-naphthalène passe entre 135 et 138° sous 16 mm de mercure, mais doit être redistillé au moins deux fois avant polymérisation.

4)- Polymérisation.-

a) en émulsion : (cf. GOLÉ et GOUTIÈRE, même référence).

Dans un ballon à double enveloppe on introduit successivement 50cm^3 d'eau débarrassée de son oxygène par ébullition prolongée, 3,5 g de savon en paillettes (comme émulsionnant) et 0,05 g de persulfate de potassium (comme catalyseur). On purge le récipient à l'azote, puis on verse 10 g de monomère et 0,05 g de sulfate ferreux (comme agent réducteur). L'émulsion une fois formée, on maintient sous agitation à la température de 50°C pendant 4 heures. L'émulsion est finalement détruite par une solution aqueuse d'acide sulfurique à laquelle on ajoute le minimum nécessaire d'une solution saturée de NaCl pour provoquer la précipitation du polymère. Le taux de conversion est voisin de 80 %.

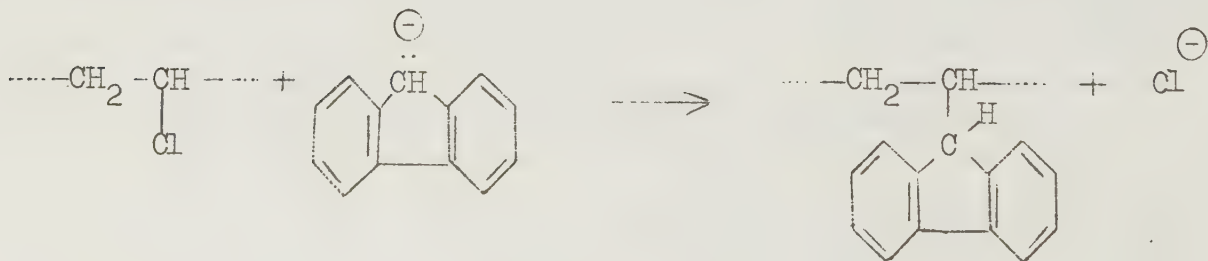
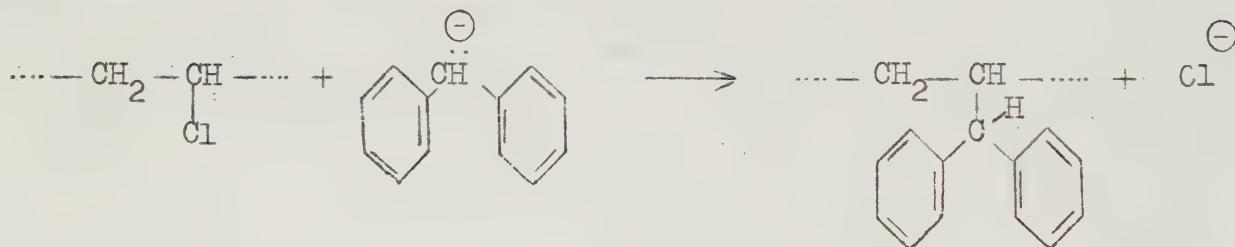
b) en solution : Dans un tube de quartz on introduit 8,5 g de vinyl-1-naphthalène, 20cm^3 de benzène distillé sur sodium et 0,12 g de peroxyde de benzoyle. Après 8 heures d'exposition à 10cm d'une lampe UV de 15 watts, on précipite le polymère dans le méthanol. Le taux de conversion est de 35 %.

II - PREPARATION de POLYDIPHENYL-3,3-PROPENE et de POLYVINYL-9-FLUORENE en COPOLYMERES avec le CHLORURE de POLYVINYLE.

1) - Principe.-

Nous avons préparé le polydiphényl-3,3-propène-1 et le polyvinyl-9-fluorène par la réaction de substitution carbanionique sur le chlorure de polyvinyle, décrite par DONDOS et REMPP (51). Cette réaction consiste à faire réagir sur le chlorure de polyvinyle, en milieu tétrahydrofurane, du diphénylméthane ou du fluorène métallés.

On peut supposer que l'halogène attaque d'abord le carbanion et lui arrache son électron supplémentaire, puis que, dans une deuxième phase, le radical formé se combine au radical macromoléculaire résultant de la rupture $-CH-Cl$.



L'ion métal alcalin solvaté, ne semble jouer aucun rôle dans la réaction de substitution.

Cette réaction, en fait, n'est pas totale, de sorte que l'on obtient des copolymères de chlorure de polyvinyle et de polydiphénylpropène ou de chlorure de polyvinyle et de polyvinyl-9-fluorène.

2) - Partie expérimentale : Copolymère polydiphénylpropène - chlorure de polyvinyle.

a) Préparation : Dans un ballon de 500 cm³ on dissout dans 200 cm³ de tétrahydrofurane, deux fois distillé sur sodium, 32 g de naphthalène et 42 g de diphénylméthane. On ajoute sous courant d'azote, débarrassé de son oxygène par passage sur du cuivre chauffé à 350-400°C, 1,73 g de lithium métallique. On agite pendant 24 h. Le lithium est alors totalement dissous et la solution a une couleur orangée caractéristique du carbanion. On place dans un second ballon de 1000 cm³, toujours sous azote, une solution de 15 g de chlorure de polyvinyle dans 500 cm³ de tétrahydrofurane. On fait alors tomber dans cette dernière la solution de diphénylméthane lithié. L'addition doit être suffisamment lente pour que l'organolithien ne soit pas en excès. Celle-ci terminée, on maintient le ballon pendant deux heures à 50°C. Le polymère est finalement précipité dans le méthanol, filtré, lavé et séché à l'étuve à vide 72 heures à 55°C.

b) Mesures physiques concernant ce polymère : Le spectre IR du polymère ainsi préparé est identique à celui donné par ROTH, REMPP et PARROD (75). Il se différencie notamment de celui du chlorure de polyvinyle dans les domaines de longueurs d'onde suivants : 1940 - 1870 - 1790 cm⁻¹, 1600 - 1490 - 1450 cm⁻¹ et 1060 - 1030 cm⁻¹ (fig. 6,a).

Nous avons rassemblé dans le tableau I les résultats des mesures de viscosité intrinsèque, d'incrément d'indice et de masse moléculaire moyenne en poids obtenue par diffusion de la lumière, pour plusieurs échantillons de chlorure de polyvinyle utilisés au départ de la réaction précédente. Nous avons fait figurer en regard les caractéristiques physiques des polymères substitués obtenus.

On peut voir qu'à un même chlorure de polyvinyle (lignes 2 et 3) peuvent correspondre des polymères différemment substitués (détermination par dosage du chlore résiduel), et qu'en augmentant le taux de substitution, on provoque une dégradation concomittante du polymère, qui se traduit par un abaissement de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque.

T A B L E A U - I

Chlorure de Polyvinyle initial			Copolymère polydiphénylpropène-Chlorure de polyvinyle				
$(\eta)_{\text{THF}}$ cm^3/g	$(\frac{dn}{dc})_{\text{THF}}$ cm^3/g	$\bar{M}_w$	$(\eta)_{\text{THF}}$ cm^3/g	$(\frac{dn}{dc})_{\text{THF}}$ cm^3/g	$\bar{M}_w$	% Cl résiduel	Taux de substitution.
24	0,114	53.500	18	0,211	88.000	1,9%	91 %
93	-	82.000	24	0,206	135.000	3,6%	83 %
93	-	82.000	19	0,209	90.000	2,8%	86 %

L'incrément d'indice a été mesuré dans le tétrahydrofurane avec un réfractomètre différentiel BRICE-PHENIX, à mesure visuelle, donnant une précision de 3 unités sur la sixième décimale de l'indice. L'étalonnage est fait au moyen de solutions de chlorure de potassium dans l'eau distillée. Les concentrations sont choisies de façon à donner une différence d'indice de réfraction de l'ordre de celles mesurées ultérieurement.

L'appareil de diffusion de la lumière est du type WIPPLER SCHEIBLING. Les solutions ont été préparées dans le tétrahydrofurane pour bénéficier d'un $\frac{dn}{dc}$ assez élevé. Nous donnons fig.16 le diagramme de ZIMM du copolymère polydiphénylpropène-chlorure de polyvinyle de masse 135.000.

3) - Copolymère polyvinyl-9-fluorène-chlorure de polyvinyle.

a) Préparation : Elle s'effectue dans les mêmes conditions que celle du copolymère précédent en remplaçant le diphénylméthane par une quantité équivalente de fluorène soit 41,5 g.

b) Mesures physiques : Les valeurs expérimentales rassemblées dans le tableau ci-après font apparaître un rendement de substitution nettement plus faible qu'avec le diphénylméthane lithié.

T A B L E A U - II

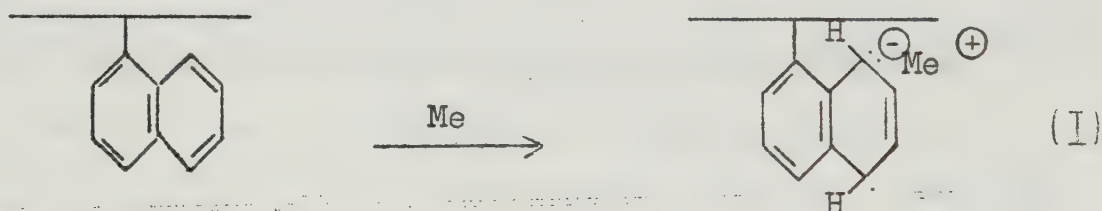
Chlorure de polyvinyle initial			Copolymère polyvinyl-9-fluorène chlorure de polyvinyle			
$(\eta)_{\text{THF}}$ cm ³ / g	$(\frac{dn}{dc})_{\text{THF}}$ cm ³ /g	$\bar{M}_w$	$(\eta)_{\text{THF}}$ cm ³ / g	$(\frac{dn}{dc})_{\text{THF}}$ cm ³ /g	% Cl résiduel	Taux de substitution.
93	0,114	82.000	31	0,165	11,3	57 %

III - METALLATION des POLYMERES PRECEDENTS :

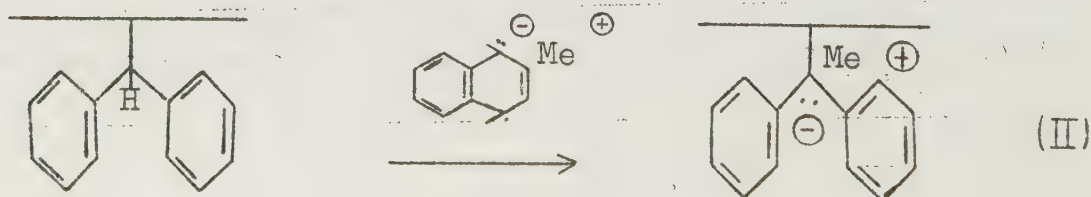
1) - Principe.-

Nous avons utilisé les méthodes de préparation mises au point par GOUTIERE (53) pour le polyvinyl-1-naphtalène et par DONDOS (51) pour le polydiphényl-3,3-propène-1.

La métallation du polyvinyl-1-naphtalène est conduite à partir de métal divisé, lequel, en milieu suffisamment ionisant (tétrahydrofurane), cède un électron aux groupements naphtyles hors chaîne pour former le complexe d'addition déjà signalé.



Avec le polydiphényl-3,3-propène-1 la réaction n'aboutit qu'en présence de composés pouvant accepter et céder facilement les électrons, comme par exemple le naphtalène. Les groupements phényle augmentent en outre l'électroaffinité du carbone en position 3, ce qui permet la substitution par un atome métallique de l'hydrogène restant.



Pour deux molécules de naphthalène engagées dans la réaction de métallation, on en régénère une seule, l'hydrogène se fixant sur la seconde en donnant du dihydronaphtalène.

Nous avons réalisé également la métallation du polyvinyl-9-fluorène en copolymère avec le chlorure de polyvinyle — non mentionnée dans la littérature — qui s'effectue vraisemblablement suivant le même schéma que la réaction (II). Comme métaux alcalins nous avons utilisé indifféremment le sodium ou le lithium.

GOUTIÈRE (53) REMBAUM (57) et DONDOS (52) ont remarqué que les réactions (I) et (II) s'accompagnent d'une dégradation sensible des polymères, en particulier pour les taux de métallation supérieurs à 70 %. Après métallation les masses moléculaires peuvent n'être que le tiers des masses initiales. Cette dégradation s'expliquerait par un transfert électronique sur la chaîne même du polymère, provoquant la rupture de celle-ci et la formation de carbanions terminaux. Nous avons nous-même observé qu'en présence d'un excès d'agent de métallation la couleur du milieu réactionnel virait au violet, surtout lorsque nous avons opéré avec le lithium ou un organolithien. Cette coloration peut être attribuée aux carbanions de fins de chaînes, dont l'existence, tout au moins, dans le cas du polyvinyl-naphtalène polymétallé, a été démontrée par RAMBAUM et MOACANIN par des mesures de résonance de spin électronique (57).

La photosensibilité des polymères que nous avons préparés est reliée (cf. 3ème partie, Chapitre II) à la concentration des groupements photosensibles dans le polymère et à la masse moléculaire de celui-ci. Si pour augmenter le taux de métallation de 10 %, on divise la masse moléculaire par deux ou par trois, le résultat sera à l'opposé de celui escompté. De ce fait nos métallations ont été conduites — sauf indications contraires —

avec 70 % de la quantité équimoléculaire d'agent de métallation. Le taux effectif de métallation, qui peut être déterminé par carbonatation et dosage acidimétrique des fonctions carboxyliques, dépend alors seulement de la durée de l'expérience.

2) - Partie expérimentale :

a) Métallation du polyvinylnaphtalène : 1,5 g de polyvinyl-1-naphtalène, soigneusement desséchés, sont mis en solution dans 50 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute sous azote 0,15 g de sodium fraîchement découpé sous hexane sec. La réaction se développe lentement. Au bout de 70 heures nous avons déterminé sur une partie aliquote de la solution le taux de métallation (57 %) et l'incrément d'indice dans le tétrahydrofurane ($\frac{dn}{dc}$) = 0,146 cm³/g contre 0,137 pour le polymère initial). La désactivation ayant été effectuée par l'alcool, on a tout lieu de penser que la différence d'incrément d'indice tient au fait que le polymère métallé et désactivé renferme, outre des éléments naphtalène, des éléments dihydronaphtalène. La mise en évidence de substituants non saturés est facile par le brome dans le tétrachlorure de carbone ou par la liqueur de HANUS. Il n'a pas été toutefois possible d'effectuer le dosage des doubles liaisons intranucléaires par ces réactifs, la reproductibilité des expériences étant perturbée, même à froid par la réactivité des groupements naphtyles. Les essais de réticulation photochimique du polyvinylnaphtalène sodé et désactivé, par les doubles liaisons intranucléaires n'ont pas davantage abouti, que le polymère soit seul, en solution benzénique, ou en présence de monomères vinyliques (styrène, méthacrylate de méthyle,....).

b) Métallation du polydiphényl-3,3-propène-1 (en copolymère avec le chlorure de polyvinyle).

A 7,8 g de copolymère polydiphénylpropène-chlorure de polyvinyle ($\bar{M}_w = 135.000$) en solution dans 200 cm³ de tétrahydrofuran anhydre, on ajoute sous azote 70 cm³ d'une solution 0,375 molaire de naphthalène-sodium. On laisse la réaction se développer 24 heures, puis on prélève une partie de la solution qui est désactivée par le méthanol. Après purification et séchage du copolymère, les nouvelles constantes physiques sont :

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{THF}} = 0,206 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \text{inchangé}$$

$$\bar{M}_w \text{ (diffusion de la lumière)} = 81.500 \quad (\neq 135.000)$$

$$(\eta)_{\text{THF}} = 14 \text{ cm}^3/\text{g} \quad (\neq 24)$$

La même opération conduite avec du lithium-naphthalène, dans les mêmes proportions, ne modifie pas non plus la valeur de l'incrément d'indice. Enfin, il y a complète analogie des spectres IR du copolymère avant et après métallation. Contrairement au polyvinyl-naphthalène, ce copolymère n'est donc pas modifié par les opérations de métallation et de désactivation protonique.

c) Métallation du polyvinyl-9-fluorène (en copolymère avec le chlorure de polyvinyle).

9,1 g de copolymère polyvinyl-9-fluorène-chlorure de polyvinyle, soigneusement purifiés et desséchés 8 jours à l'étuve à vide, sont mis en solution dans 250 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute, sous courant d'azote, séché et désoxygéné, 6,4 g de naphthalène puis 0,34 g de lithium fraîchement coupé. La réaction se développe beaucoup plus lentement que dans le cas d'une opération parallèle menée avec le polydiphénylpropène. C'est ainsi que la solution ne se colore en rouge qu'au bout de 72 heures - (18 h avec le polydiphénylpropène). Il apparaît en même temps une fraction insoluble importante, due à la déshydrohalogénéation des éléments chlorure de polyvinyle non substitués (beaucoup plus nombreux que dans le polydiphénylpropène). Après métallation l'incrément d'indice de la fraction soluble (72 %) n'a cependant pas varié (0,165 cm³/g).

IV - CONCLUSIONS .

Nous avons retrouvé les résultats de GOLÉ et GOUTIÈRE (53 à 56) et de REMPP et DONDOS (51 et 52) concernant les métallations respectives du polyvinyl-1-naphthalène et du polydiphényl-3,3-propène-1. Nous avons réalisé en outre, dans les mêmes conditions, la métallation du polyvinyl-9-fluorène en copolymère avec le chlorure de polyvinyle.

Les résultats établis dans ce chapitre nous permettront de mettre en évidence la substitution des polymères polymétallés ainsi préparés sous l'action de différents agents halogénés.

C H A P I T R E - III

ACTION des DERIVES HALOGENES

sur les

POLYMERES POLYMETALLES

L'action des composés halogénés sur les polymères polymétallés apparaissait comme une voie intéressante à explorer et permettait d'espérer la synthèse de nouveaux polymères.

L'exposé qui va suivre se divise en trois parties. La première traite de l'action des halogénures d'alcoyle, la seconde de celle des chlorures d'acide, la troisième est réservée à l'action de l'épichlorhydrine.

I - ACTION des HALOGENURES D'ALCOYLE .-

Nous avons fait réagir sur le polyvinylnaphtalène et le polydiphénylpropène polymétallés les halogénures d'alcoyle non saturés énumérés ci-après :

- bromure d'allyle,
- chlorure d'allyle,
- chlorure de cinnamyle,
- bromure de propargyle,

1) - Purification des réactifs :

Une grande pureté des réactifs est nécessaire. Tous les acides de LEWIS "tuent" en effet les polymères polymétallés par désactivation protonique. Leur élimination est donc impérative au sein des réactifs.

Le tétrahydrofuranne — dans lequel toutes les opérations rapportées ci-après ont été effectuées — est purifié tout particulièrement. Il est d'abord séché sur potasse, puis distillé deux fois en présence de naphthalène-sodium. Il est recueilli sur sodium à l'abri de l'air. Sa teneur en eau, déterminée par la méthode de Karl FISCHER est inférieure à 15 mg/l.

Les halogénures d'alcoyle utilisés sont des produits commerciaux techniques. Ils ont subi un traitement complet de déshydratation d'abord par CaCl_2 , puis par le sulfate de sodium anhydre. Ils sont distillés deux fois juste avant leur utilisation. On vérifie aussi qu'ils ne donnent pas de réaction avec le carbonate de sodium (absence d'acide minéral).

Nous avons enfin toujours opéré sous atmosphère d'azote sec et désoxygéné.

2) - Appareillage utilisé.-

Les réactions de métallation et les essais de substitution ont été réalisés au moyen de l'appareil représenté ci-contre (fig.5).

L'agent de métallation (métal divisé ou solution de naphthalène-métal) est admis au moyen du robinet à gros boisseau R_1 dans

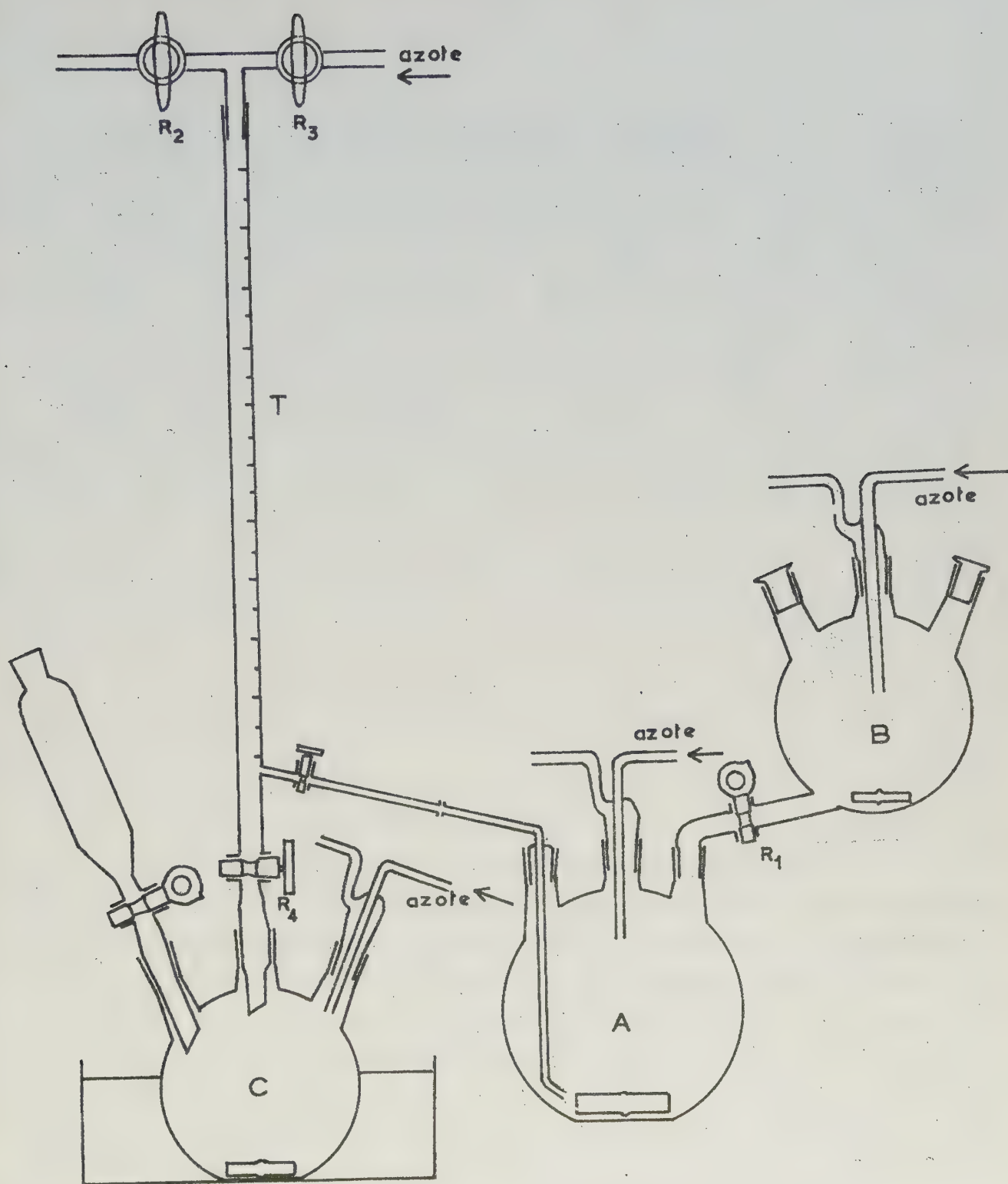


Figure 5

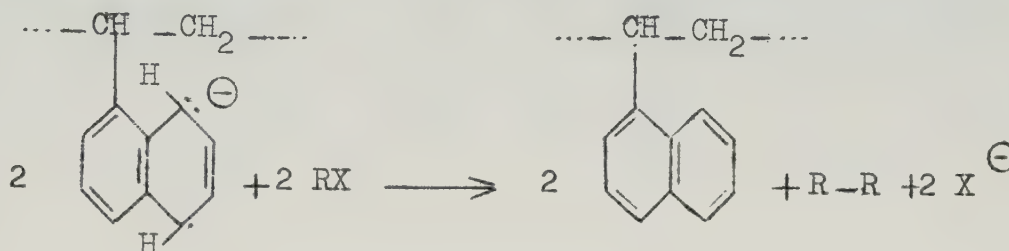
le ballon A, qui renferme le polymère en solution. Le ballon B est adapté plus particulièrement à la préparation de naphthalène-métal ou sert de sas pour l'introduction sous azote du métal divisé. Le robinet R_2 est relié à une installation de vide et permet de prélever, après métallation, une fraction de la solution de polymère dont le volume est exactement déterminé au moyen de la burette T. Une fois la pression atmosphérique rétablie, on ouvre les robinets R_3 et R_4 . Le volume précédemment déterminé de la solution de polymère polymétallé tombe dans le ballon C, qui renferme une solution dans le tétrahydrofurane d'un des halogénures d'alcoyle précités. Ce dernier est en excès par rapport au polymère polymétallé. L'addition est effectuée goutte à goutte et la température du ballon C maintenue constante. Divers essais ont été réalisés à différentes températures et au bout de temps de métallation variables. Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol et purifié par dissolution dans le tétrahydrofurane et nouvelle précipitation dans le méthanol. Les différents échantillons sont finalement séchés 72 heures à l'étuve à vide à 50°C.

3) - Résultats .-

Nous avons cherché à savoir si les polymères polymétallés précédents avaient été substitués. Nous avons donc procédé à l'analyse infrarouge des différents échantillons, mais il n'a pas été possible de rendre cette méthode quantitative. Pour essayer de dégager les facteurs favorisant la substitution, nous avons utilisé la mesure de l'incrément d'indice. On sait que celui-ci varie linéairement avec le degré de substitution. Il était donc facile, en ayant soin de vérifier régulièrement l'indice du solvant utilisé pour la mise en solution des polymères, de voir lesquels étaient les plus substitués. Au cours des réactions nous avons fait varier successivement la durée de métallation, la température et la nature de l'agent de métallation. Enfin nous avons essayé de déterminer le pourcentage de doubles liaisons des polymères les plus substitués.

3-1) Essais à partir du polyvinylnaphtalène :

Bien que la décoloration de la solution de polyvinylnaphtalène métallé soit pratiquement immédiate et que la présence d'ions Cl^- ou Br^- , après réaction, puisse être aisément établie, nous n'avons jamais pu mettre en évidence, ni par spectroscopie IR, ni par analyse chimique, l'existence de substituants sur la chaîne de polymère. Il est donc vraisemblable que la réaction signalée par WARHURTZ (67) puis par GOLÉ et GOUTIÈRE (56), à propos de l'iodure de méthyle, est valable pour l'ensemble des halogénures d'alcoyle.

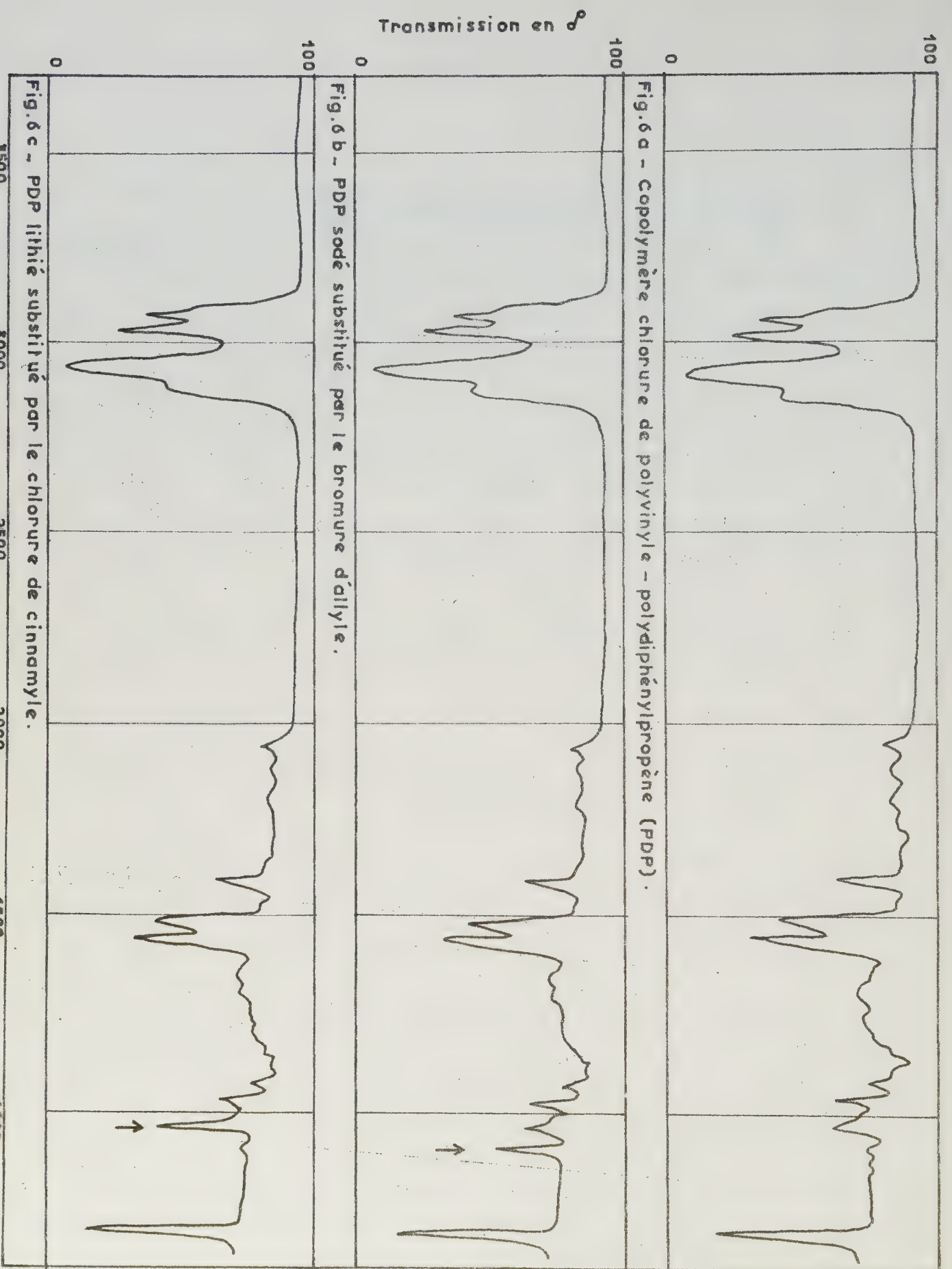


3-2) Essais à partir du polydiphénylpropène (en copolymère avec le chlorure de polyvinyle).

La substitution a pu être établie dans la plupart des cas. Le bromure de propargyle agit par contre comme tout carbure acétylénique en donnant une réaction de désactivation protonique. Nous nous fondons sur les résultats expérimentaux suivants :

a) Analyse par spectrographie infrarouge :

Nous avons utilisé un spectrophotomètre PERKIN-ELMER n° 221 équipé de cellules d'1 mm. Les polymères étaient dissous à 1 % dans le tétrachlorure de carbone.



Les différences observées par rapport au spectre du copolymère polydiphénylpropène - chlorure de polyvinyle sont faibles. En fonction des différents halogénures d'alcoyle utilisés, elles portent sur les longueurs d'onde suivantes :

T A B L E A U - III

RX	cm ⁻¹
Bromure d'allyle	910 (Vibration de déformation des CH dans - CH = CH ₂)
Chlorure d'allyle	910 (- CH = CH ₂)
Chlorure de cinnamyle	960 (Vibration de déformation des CH dans - CH = CH-)
Bromure de propargyle	pas de différence et notamment absence de pic à 3270 cm ⁻¹

b) Mesures de l'incrément d'indice :

Les mesures ont été faites dans le tétrahydrofurane sur des solutions à 2 %. Pour pallier la volatilité du solvant il s'est avéré indispensable de thermostatier solutions et solvant à la température de la cellule de mesure (25°C), avant leur introduction dans celle-ci. Dans ces conditions les mesures se sont avérées reproductibles à 0,0005 cm³ par g près. Les erreurs sur les concentrations des solutions ont de même été éliminées au maximum en prenant comme résultat la moyenne des mesures réalisées sur trois solutions différentes. C'est cette moyenne qui est consignée dans le tableau IV.

On peut voir qu'en fonction du temps de métallation le taux de substitution croît rapidement (échantillons 4 et 5) puis devient pratiquement constant (échantillons 5 et 6 ainsi que 11 et 12). Il apparaît aussi que l'élévation de température favorise la substitution. Ainsi pour les échantillons 7, 8 et 9 l'incrément d'indice varie de 0,202 à 0,205, la métallation à 25°C n'ayant en outre duré que 25 mn. Enfin les résultats sont sensiblement meilleurs quand on utilise le naphthalène-sodium de préférence au naphthalène-lithium comme agent de métallation (échantillons 4 et 7). Bien que l'ion métal alcalin solvaté ne joue aucun rôle direct dans la réaction de substitution, nous pensons que la différence d'activité est liée à la basicité relative de NaCl et de LiCl en milieu tétrahydrofuranne.

T A B L E A U - IV

- Copolymère polydiphénylpropène - chlorure de polyvinyle substitué par divers halogénures d'alcoyle. Variation de l'incrément d'indice.

Echantillon	RX	Agent de métallation	Durée de métalla- tion	T° de ré- action	Spectres IR.	$(\frac{dn}{dc})_{THF}$ cm ³ /g
1	O	O			Fig.6a	0,206
2	O	napht.. Na	24 h			0,206
3	O	napht. Li	24 h			0,206
4	Bromure d'allyle	napht. Na	25mn	25°C		0,186
5	id	id	2 h	id	Fig.6b	0,176
6	id	id	48 h	id		0,176
7	id	napht. Li	25mn	25°C	Fig.8b	0,202
8	id	id	2 h	-10°C		0,205
9	id	id	2 h	0°C		0,204
10	id	id	2 h	25°C		0,193
11	Chlorure de cinnamyle	id	6 h	25°C	Fig.6c	0,198
12	id	id	16 h	25°C		0,198
13	Bromure de	napht. Na	20mn	25°C		0,206

c) Dosage des doubles liaisons dans le polymère :

Les essais de dosage, par le brome en solution benzénique, des doubles liaisons dans les copolymères obtenus se sont avérés d'une mauvaise reproductibilité. La quantité de brome fixée varie en effet avec la durée de la réaction et la quantité maximum fixée n'a pas toujours été obtenue au bout de temps égaux. Néanmoins ces essais confirment la non-saturation des résines préparées. Pour l'échantillon 5 (le plus substitué) les dosages les plus défavorables donnent par exemple un indice d'iode de 10, comme il ressort du tableau de mesures figurant ci-après

T A B L E A U - V

Echantillon	Prise d' essai (g)	Benzène (cm ³)	Br ₂ dans CCl ₄ (cm ³)	S ₂ O ₃ Na ₂ 0,102 N (cm ³)	Indice d'iode équiva- lent	Poids de Br ₂ fixé par g de polymère (g)	Nombre de doubles liaisons pour 100 motifs monomères
témoin (échantillon 2)	0,5	20	25	51,3	0	0	0
5	0,5	20	25	45,4 47,2	15,2 10,7	0,096 0,067	10,0 7,5

Le nombre de liaisons doubles pour 100 motifs monomères a été calculé, à partir du poids de brome fixé par gramme de polymère, en résolvant le système d'équations suivant :

$$x = 0,17$$

$$x + y + z = 1$$

$$\frac{160 z}{ax + by + cz} = p$$

où x, y, z désignent respectivement les proportions d'éléments structuraux chlorure de polyvinyle, polydiphényl-3,3-propène-1 et polydiphényl-3,3-allyl-3-propène-1 ; x proportion d'éléments chlorure de polyvinyle résiduels, a été déterminée au chapitre précédent.

a, b, c sont les masses moléculaires correspondantes de chacun de ces éléments structuraux, soit 62,5 pour le chlorure de polyvinyle, 194 pour le polydiphényl-3,3-propène-1 et 234 pour le polydiphényl-3,3-allyl-3-propène-1.

p désignant enfin le poids de brome fixé par gramme de polymère.

Après calculs, on aboutit à l'expression suivante de z :

$$z = \frac{p [b - x (b - a)]}{160 + p (c - b)}$$

d'où l'on déduit les valeurs numériques du tableau précédent.

Connaissant la masse molaire moyenne du polymère après métallation, $\bar{M}_w = 81.500$, on peut déterminer le nombre N d'éléments photoréticulables par chaîne, soit :

$$N = \frac{81.500}{ax + b(1-x)} \times z$$

Dans le cas du copolymère précédent de polydiphényl-3,3-propène-1, on a :

$$35 < N < 47$$

valeur nettement supérieure au nombre de ponts à créer par molécule selon CHARLESBY (136) (137) pour insolubiliser un tel polymère. Signalons toutefois qu'en toute rigueur le calcul exact impliquerait la connaissance de la masse moléculaire moyenne en nombre.

II - ACTION des CHLORURES d'ACIDES.

Nous avons fait réagir sur les polymères polymétallés précédemment préparés les chlorures d'acides suivants :

- chlorure d'acétyle,
- chlorure de benzoyle,
- chlorure de cinnamoyle,
- chlorure de téréphtalyle,

1) - Préparation et purification des réactifs :

Le chlorure d'acétyle et de benzoyle sont des produits commerciaux techniques, qui ont été distillés deux fois en atmosphère d'azote juste avant utilisation.

Nous avons préparé le chlorure de cinnamoyle par une variante du procédé de préparation du chlorure d'acryloyle, tel qu'il est décrit par MOUREU (76). On fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur le sel de sodium de l'acide et on distille en présence de cinnamate de sodium pour retenir les dernières traces de POCl_3 . Le chlorure distille à 133-4°C sous 12 mm. de mercure.

Le chlorure de téréphtalyle a été préparé par action sur l'acide de PCl_5 dissous dans POCl_3 . Il est distillé également sur sel de sodium ($F = 78^\circ\text{C}$).

2) - L'appareillage est identique à celui utilisé avec les halogénures d'alcyle. (cf. fig.5).

3) - Résultats :

3-1) - Essais à partir du polyvinylnaphtalène :

Alors que la carbonatation du polyvinylnaphtalène métallé conduit facilement à des polymères polycarboxyliques, nous n'avons jamais pu établir de substitution à partir des chlorures d'acides précédents. Les réactions sont vraisemblablement les mêmes que celles données par ces chlorures d'acides en milieu éther anhydre en présence de métal alcalin seul. C'est ainsi qu'à partir de chlorure de benzoyle, nous avons pu déterminer la formation d'acide benzoïque, de benzile et d'isobenzile, caractérisés par leurs constantes physiques ou par analyse élémentaire (acide benzoïque : 62 %, $F = 123^\circ\text{C}$; benzile : 13 %, $F = 95^\circ\text{C}$; isobenzile : 2,5 %. Analyse : C = 80,2 %, H = 5,0 %).

3-2) - Essais à partir du polydiphénylpropène (en copolymère avec le chlorure de polyvinyle).

La substitution semble être la règle générale. Avec le chlorure de téréphtalyle on obtient une fraction insoluble dans le tétrahydrofurane de l'ordre de 3 à 8 %. La fraction soluble dans le tétrahydrofurane est d'ailleurs insoluble dans le benzène et dans le tétrachlorure de carbone, ce qui la différencie du copolymère initial. Il semble qu'on puisse attribuer la forme insoluble au polymère ayant réagi avec les deux fonctions halogénures des chlorures précédents, par au moins deux chaînes

voisines, et la forme soluble au polymère ayant réagi avec une seule. On retrouve là des résultats comparables à ceux de WENGER et YEN (65) à propos de l'action sur le polystyrène lithié de composés mono ou polychlorométhylés, à la différence que nous avons observé la formation d'insolubles et que nos rendements de substitution sont faibles. Nous pensions d'ailleurs pour notre part parvenir à une gélification totale, mais apparemment la mauvaise solubilité de l'ensemble de la molécule favorise la précipitation du polymère réticulé avant qu'un réseau infini ne soit formé.

Sur les échantillons obtenus à partir des différents chlorures d'acide nous avons procédé aux mêmes déterminations que dans le cas des halogénures d'alcoyle.

a) Analyse par spectrographie infrarouge.

Nous donnons fig. 7,a - 7,b - et 7,c, les spectres établis après réaction avec les chlorures d'acétyle, de benzoyle et de cinnamoyle. La substitution est manifeste. Elle est indiquée en particulier par le pic d'absorption carbonyle à $1710-20\text{ cm}^{-1}$. Dans le cas de la substitution par le chlorure de cinnamoyle on observe en outre un pic d'absorption à 1640 cm^{-1} dû au groupement éthylénique conjugué. Sur le spectre de la figure 7,c, nous n'avons pu expliquer exactement la zone d'absorption allant de 1050 à 1350 cm^{-1} . Une explication serait l'addition simultanée sur le polymère du chlorure de cinnamoyle par les doubles liaisons conjuguées, analogue en cela à l'addition signalée par HAUSER (70) du cinnamate d'éthyle sur le diphenylméthane potassé.

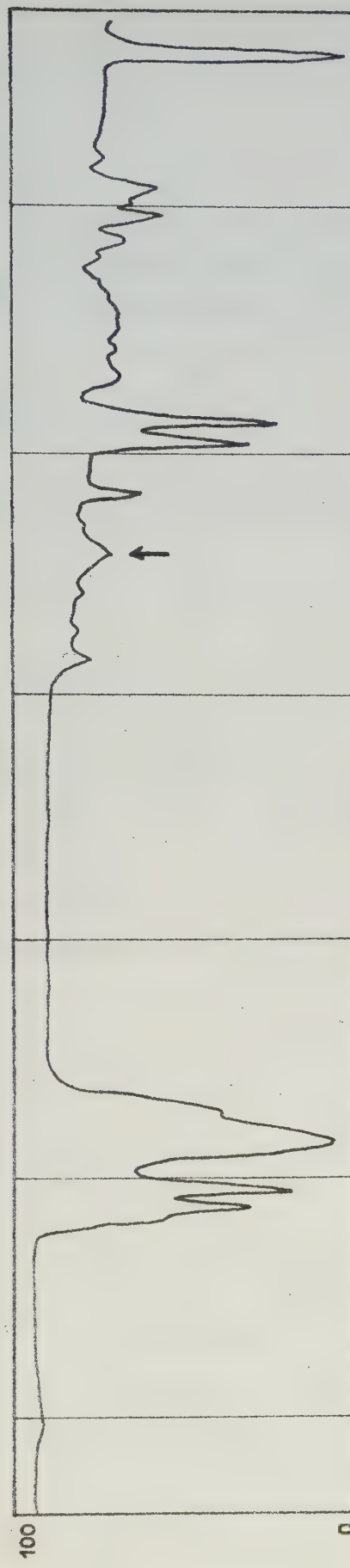


Fig.7 a - PDP lithié substitué par le chlorure d'acétyle.

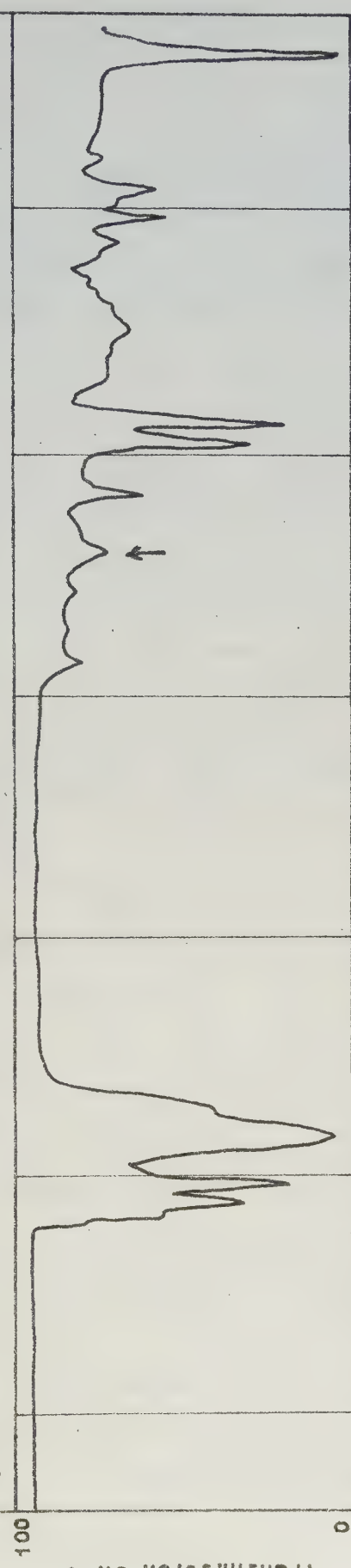


Fig.7 b - PDP lithié substitué par le chlorure de benzoyle.

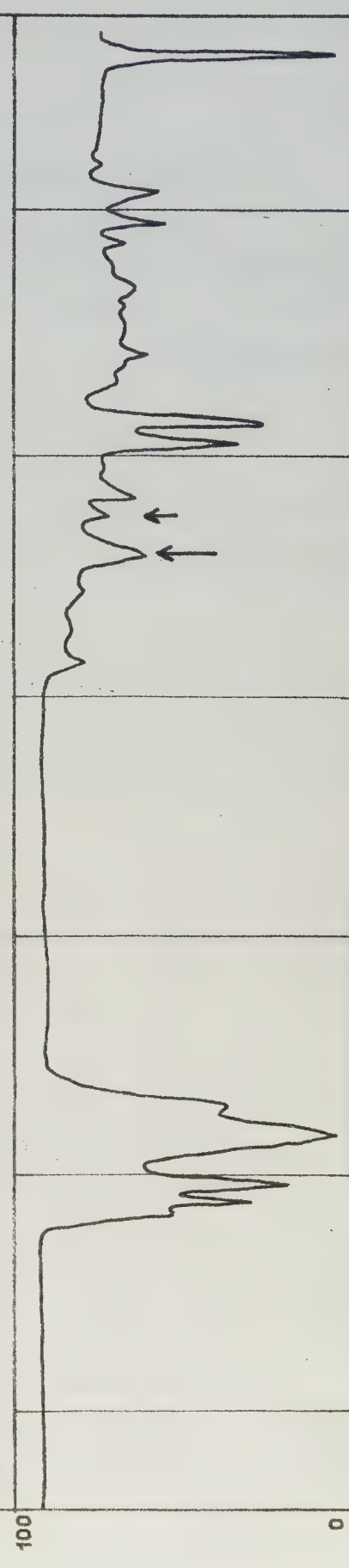


Fig.7 c - PDP lithié substitué par le chlorure de cinnamoyle.

3500 3000 2500 2000 1500 1000
Fréquence (cm⁻¹)

b) Mesures de l'incrément d'indice :

On remarquera (tableau VII) qu'à la différence des halogénures d'alcoyle, il semble y avoir un domaine de température favorisant la substitution et situé en dessous de la température ambiante.

c) Dosage des doubles liaisons :

Avec les mêmes réserves que pour les halogénures d'alcoyle, nous avons abouti pour l'échantillon 8 de copolymère de polydiphénylcinnamoyl-propène aux résultats suivants.

T A B L E A U - VI

Echantillon	Prise d' essai	$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{THF}$	Benzène	Br ₂ dans CCl ₄	S ₂ O ₃ Na ₂ 0,102 N	Poids de Br ₂ fixé par g de polymère	Indice d'iode équiva lent	Nbre de liaisons dbles pour 100 motifs monomères
	(g)	(cm ³ /g)	(cm ³)	(cm ³)	(cm ³)	(g)		
témoin échantillon 1	0,5	0,206	10	25	43,3			
8	0,5	0,188	10	25	41,2	0,034	5,5	3,6

La faible valeur de l'indice d'iode, en rapport avec la variation d'incrément d'indice, pourrait être un argument en faveur d'une addition par la double liaison du chlorure de cinnamoyl.

Par un calcul analogue au précédent nous avons déterminé le nombre de groupements photoréticulables par chaîne de polymère soit, en moyenne, 17 groupements cinnamoyles.

T A B L E A U - VII

- Copolymère polydiphénylpropène - chlorure de polyvinyle substitué par divers chlorures d'acide. Variation de l'incrément d'indice.

Echantillon	RCOCl	Agent de métallation	Durée de métallation	T° de réaction	Spectres IR	$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{THF}$ (cm ³ /g)
1	O	O			Fig.6,a	0,206
2	Chlorure d'acétyl	napht. Na	48 h	25°C		0,192
3	id	napht. Na	id	0°C		0,180
4	id	napht. Li	id	0°C	Fig.7,a	0,188
5	Chlorure de benzoyl	napht. Li	id	0°C	Fig.7,b	0,202
6	Chlorure de cinnamoyl	napht. Na	id	25°C		0,204
7	id	napht. Na	id	0°C		0,196
8	id	napht. Na	id	-5°C	Fig.8,c	0,188
9	id	napht. Na	id	5°C		0,190
10	chlorure de téréphthalyle	napht. Na	24 h	-20°C		0,186

III - ACTION de l'EPICHLORHYDRINE.

Nous avons cherché à faire réagir sur le polydiphénylpropène polymétallé l'épichlorhydrine, en espérant une substitution du type de celle observée avec les halogénures d'alcoyle, de façon à préparer des polymères nouveaux ayant des groupements époxy répartis le long de la chaîne. ISHIDA (77) ayant amorcé la polymérisation de l'épichlorhydrine par divers composés organométalliques nous avons d'abord vérifié l'absence de polymérisation avec le diphénylméthane sodé.

1) - Préparation du copolymère de polydiphényl-3,3-(époxy-2,3-propyl-1)3-propène-1.

A 8 g. de copolymère polydiphénylpropène-chlorure de polyvinyle en solution dans 200 cm³ de tétrahydrofurane on ajoute, au moyen de l'appareillage de la figure 5, 52 cm³ d'une solution de diphénylméthane sodé 0,375 molaire. Le ballon C renferme 10 cm³ d'épichlorhydrine, préalablement distillé, en solution dans 20 cm³ de tétrahydrofurane. La réaction est conduite à température ambiante. La solution devient jaune puis se décolore complètement. Le polymère est précipité dans l'hexane et soumis au traitement de purification habituel.

2) - Etude du polymère.

a) Analyse par spectrographie IR :

Le copolymère obtenu étant insoluble dans CCl₄, nous donnons figure 8, a le spectre réalisé en pastille dans le KBr. Il fait nettement apparaître un pic d'absorption à 870 cm⁻¹, caractéristique des groupements oxyde d'éthylène substitué par des composés uniquement alcoyles et qui diffère notamment du pic d'absorption en présence de substituants chlorométhyliques. ($\lambda = 850 \text{ cm}^{-1}$).

Transmission en %

Fig. 8 a - PDP substitué par l'épichlorhydrine (KBr).

Fig. 8 b - PDP lithié substitué par le bromure d'allyle.

Fig. 8 c - PDP sodé substitué par le chlorure de cinnamoyle.

Fréquence (cm^{-1})

3500

3000

2500

2000

1500

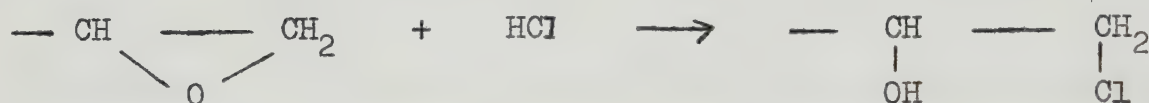
1000

b) Mesure de l'incrément d'indice :

La mesure de l'incrément d'indice effectuée dans le tétrahydrofurane nous a donné une valeur de $0,162 \text{ cm}^3/\text{g}$.

c) Dosage des groupements époxy :

Nous avons opéré par dosage acidimétrique. La réaction est la suivante :



Le polymère est dissous dans le tétrahydrofurane. Le dosage est effectué en retour par la soude en présence de phénolphthaléine comme indicateur de fin de réaction.

T A B L E A U - VIII

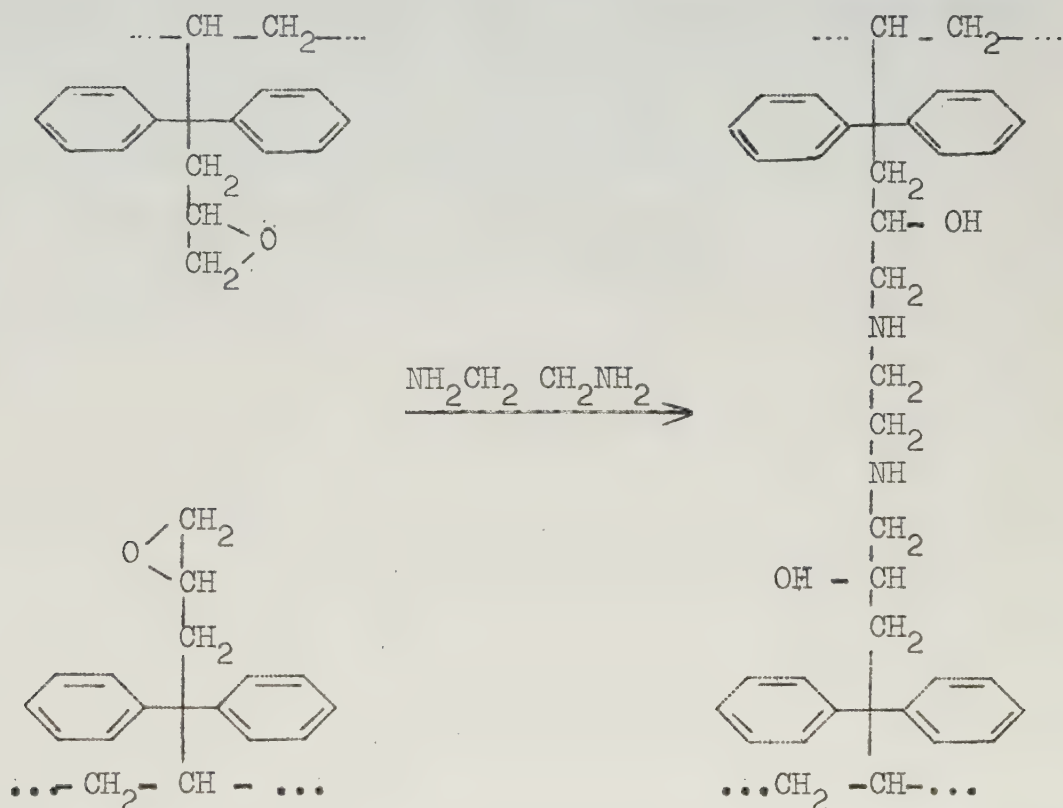
Echantillon	Prise d'essai (g)	THF (cm^3)	HCl (cm^3)	NaOH 0,097 N (cm^3)	Masse molaire moyenne d' un motif structural (g)	Taux de substitution.
témoin (polymère non substitué)	0,105	100	10	9,00	172,5	
polymère substitué	0,105	100	10	8,30 8,35		10,7 %

3) - Essais de réticulation.

Nous avons effectué sur le polymère ainsi préparé divers essais de réticulation notamment avec des diamines telles que l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine ou la paraphénylènediamine. Nous avons obtenu dans chaque cas une fraction insoluble importante.

Ainsi 10 g. de copolymère de polydiphényl-3,3-(époxy-2,3-propyl-1)3-propène sont dissous dans 100 cm³ de tétrahydrofurane anhydre et chauffés à reflux pendant deux heures avec 2,5 g. d'éthylènediamine. Après filtration et séchage à l'étuve à vide 72 heures à 40°C on récupère 2,8 g de polymère réticulé insoluble.

La même opération, conduite avec les mêmes proportions de réactifs, mais sans chauffage et en exposant le ballon de réaction 8 heures au rayonnement d'une lampe UV n'aboutit qu'à un taux d'insolubilisation de 6 %. Bien que nous n'ayons jamais observé la formation de gel, le schéma de réaction suivant semble pouvoir être adopté :



IV - CONCLUSIONS .-

Par action de divers composés halogénés sur le copolymère chlorure de polyvinyle-polydiphénylpropène polymétallé, nous avons préparé une série de nouveaux copolymères qui se caractérisent essentiellement par leur polyfonctionnalité.

En dehors des copolymères de polydiphényl-3,3-allyl-3-propène-1 et de polydiphényl-3,3-cinnamoyl-3-propène-1, dont l'aptitude à la photoréticulation sera étudiée dans la troisième partie, le copolymère le plus intéressant semble être celui de polydiphényl-3,3-(époxy-2,3-propyl-1-)-3-propène-1- dont nous avons montré la possibilité de réticulation par diverses diamines.

DEUXIEME PARTIE

ESSAIS de PREPARATION de POLYMERES

PHOTOSENSIBLES par POLYMERISATION

ANIONIQUE d'ALDEHYDES ETHYLENIQUES

CH A P I T R E - I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La polymérisation des aldéhydes éthyléniques, et plus particulièrement des premiers termes, a été longuement étudiée. C'est ainsi que dès 1843 REDTENBACHER (78) a décrit sous le nom de "disacryl" une poudre insoluble, obtenue à partir d'acroléine, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$, qui, aux études ultérieures, s'est avérée un polymère de celui-ci. Il est également remarquable que le rôle des peroxydes organiques comme catalyseurs des réactions de polymérisation ait été mis en évidence pour la première fois en 1922 par MOUREU et DUFRAISSE (79) précisément dans la polymérisation de l'acroléine. Du point de vue photochimique l'acroléine a fait l'objet de travaux semblables dès 1937. BLACET, FIELDING et ROOF (80) ont les premiers décrit la photopolymérisation de celui-ci et proposé un mécanisme faisant intervenir des radicaux libres. Cette réaction peut-être sensibilisée par le β -naphtol comme l'a montré ADELSON (81). D'une manière générale les polymères préparés par voie radicalaire sont des produits peu solubles à structure tétrahydropyranique résultant de l'enchaînement tête à queue des motifs monomères, qui se trouvent modifiés ici et là par des pontages par fonctions acétals et surtout par la cyclisation de nombreuses fonctions aldéhydes.

benzophénone-potassium et divers autres composés organométalliques. Les polymères obtenus sont linéaires et présentent la particularité remarquable de contenir de 20 à 70 % de doubles liaisons par mole, proportion variable avec la nature et la concentration du catalyseur. Les auteurs précédents ont pu d'ailleurs établir par spectrographie infrarouge la présence dans les chaînes de polyacroléines de groupements vinyliques libres ainsi que de fonctions acétals. SCHULZ signale l'insolubilisation de ces polymères par exposition à l'air ou par chauffage. HANK et SCHILLING (90) ont de même étudié les modifications des propriétés mécaniques par chauffage à 150°C d'un polymère de structure voisine, préparé en utilisant l'ammoniaque comme catalyseur. Toutefois ces auteurs ne mentionnent pas la possibilité de réticulation par voie photochimique de telles polyacroléines. Il nous a donc paru intéressant de chercher à préparer des résines de ce type, par des méthodes identiques, ou utilisant des catalyseurs nouveaux, et d'étudier les caractéristiques photosensibles de tels homopolymères.

L' α -méthylacroléine ou méthacroléine a également fait l'objet de nombreuses études. Les travaux les plus récents en matière de catalyse ionique sont ceux de NAGAI et NAKAJIMA utilisant l'éthérate de trifluorure de bore (95) et ceux de KOTON et ANDREEVA, qui ont opéré avec le même éthérate (96) et aussi avec le sodium métallique (92). En 1964 ces derniers auteurs ont aussi réalisé la polymérisation anionique de la méthacroléine notamment par le naphthalène-sodium et le triphénylméthane sodé (97). Ils ont obtenu ainsi des polymères de même type que ceux de SCHULZ (93) (94). Toutefois les polymères de méthacroléine préparés par voie anionique renferment seulement de 10 à 20 % de doubles liaisons par mole et il est beaucoup plus difficile d'éviter la formation de maillons cycliques (30 à 40 %). Pour notre part nous avons mis en évidence les propriétés de photoréticulation des polymères préparés par cette méthode.

L'acroléine et la méthacroléine ont en outre été copolymérisés avec des monomères vinyliques très divers. On trouvera de nombreuses références de copolymérisation d'aldéhydes éthyléniques dans le livre de C.E. SCHILDKNECHT (98) et dans celui de C.W. SMITH (99). Les exemples de copolymérisation en polyacétals sont par contre beaucoup moins fréquents. Un brevet de la Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt vormals Roessler (100) décrit la préparation de films plastiques obtenus par copolymérisation d'acroléine (ou d'acroléine- α -substitué) avec un mélange de paraformaldéhyde et d'un dialkyl-ester d'un acide éthylénique dicarboxylique. La copolymérisation étant conduite en présence de pipéridine le mécanisme est vraisemblablement anionique. Plus récemment MARK et OGATA (101) ont préparé un copolymère d'acétaldéhyde, de formol et d'acroléine en utilisant comme catalyseur le butyl-lithium. Nous avons envisagé quant à nous la copolymérisation de l'acroléine avec l'oxyde d'éthylène. Nos essais utilisant le naphthalène-sodium n'ont toutefois abouti qu'à température élevée, de sorte que le copolymère obtenu est réticulé et impropre comme résine photosensible.

Nous décrirons également dans cette partie de notre travail de nouveaux copolymères greffés d'acroléine présentant la particularité d'avoir été élaborés à partir d'un polymère polycarbanionique. De ce fait on peut penser que leurs greffons auront une structure analogue à celle des polymères de SCHULZ. De tels polymères greffés peuvent avoir des masses moléculaires élevées et devraient présenter des groupements oléfiniques plus nombreux que les polymères préparés par des méthodes de substitution (cf. 1ère Partie). A priori ils auraient donc pu être réticulés photochimiquement. Parmi les copolymères greffés d'acroléine antérieurs aux nôtres, ceux qui s'en rapprochent le plus sont ceux de RINK (102) : greffage initié par la pipéridine ou des peroxydes organiques d'un mélange (3 : 1)

d'acroléine et de méthacrylate de méthyle sur un polymère préformé de ce dernier. Les autres auteurs décrivent généralement des réactions de greffage par oxydoréduction (103) (104) (105) ou sous l'influence de rayons γ (106). Toutefois leurs greffons ont même structure que celles des polymères d'acroléine préparés par voie radicalaire et comportent vraisemblablement peu de groupes vinyliques libres. Ils sont par conséquent inaptes à une photoréticulation ultérieure, à la différence des copolymères dont la préparation est décrite dans le chapitre ci-après.

CHAPITRE - II

PREPARATION d'HOMOPOLYMERES et de COPOLYMERES

d'ACROLEINE et de METHYL α ACROLEINE.

Les procédés de synthèse utilisés dans ce chapitre sont exclusivement anioniques et s'inspirent au départ des méthodes de SCHULZ (93) (94).

I - HOMOPOLYMERES d'ACROLEINE.-

1)- Purification du monomère :

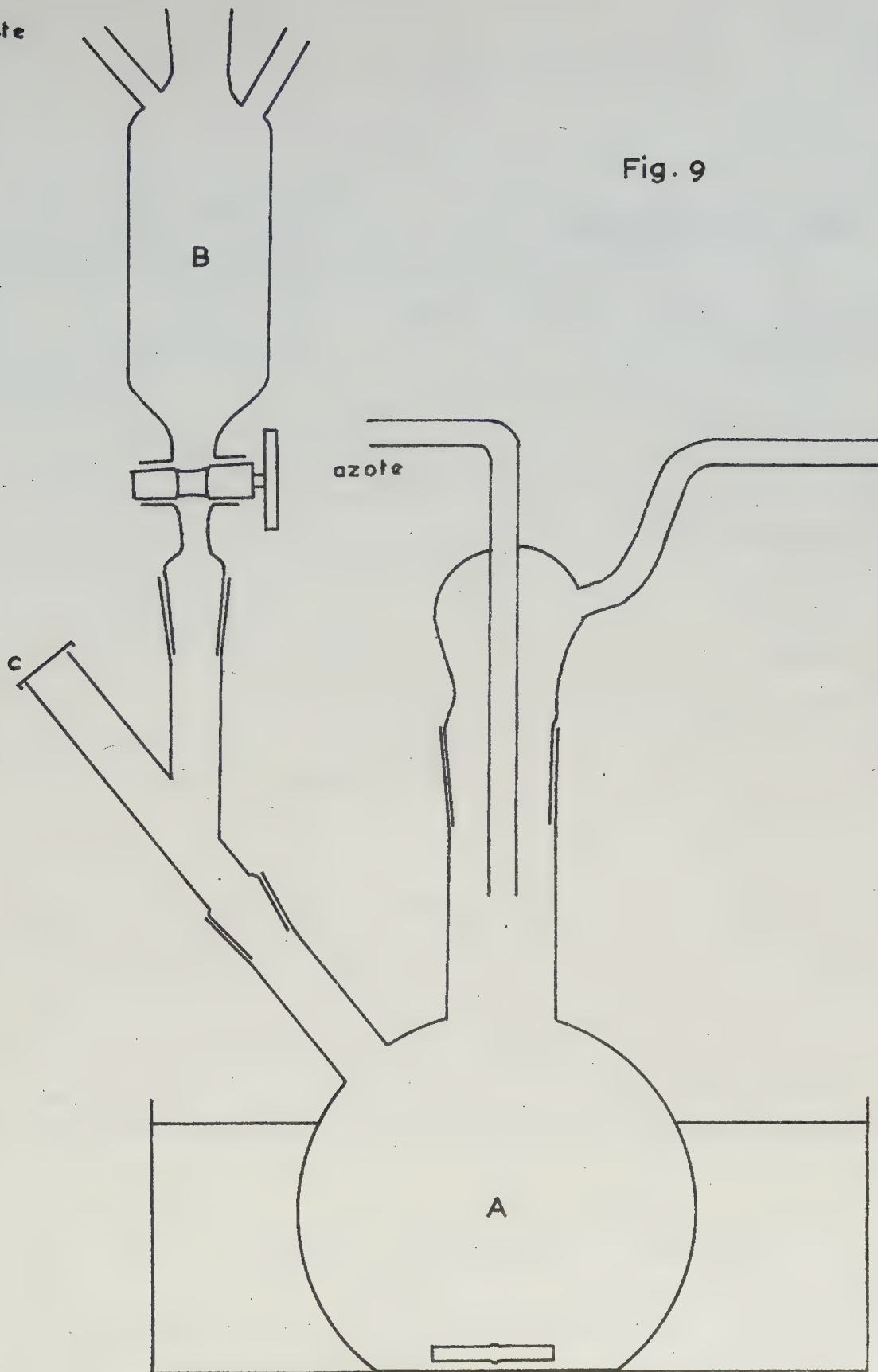
L'acroléine utilisée est le produit commercial PROLABO, stabilisé à raison de 0,1 % en poids par de l'hydroquinone. Il a d'abord été séché sur chlorure de calcium, puis sur sulfate de sodium anhydre. Il est indispensable de le distiller au moins deux fois en atmosphère d'azote, sec et désoxygéné, pour pouvoir l'utiliser en polymérisation anionique. Nous avons opéré dans une colonne à garnissage de verre, dont le gradient de température à l'intérieur de l'enceinte calorifugée était soigneusement contrôlé. Après purge de la colonne sous fort courant d'azote et montée en température, on recueille la fraction du distillat qui passe entre 52⁵C et 52⁶ C.

2) - Description de l'appareillage :

La polymérisation est effectuée dans l'appareillage de la figure 10. Le ballon de réaction A est balayé par un courant d'azote, séché sur potasse, puis sur chlorure de calcium, et désoxygéné par passage sur du cuivre chauffé à 350-400°C. Il est refroidi extérieurement par une circulation de méthanol dont la température est réglée à $\pm 2^{\circ}\text{C}$. On introduit d'abord le solvant, puis le catalyseur est injecté au moyen d'une seringue à travers une membrane en caoutchouc c. L'acroléine une fois transvasée sous azote dans l'ampoule B, elle-même traversée par un courant d'azote, on l'introduit goutte à goutte dans le ballon de réaction. En présence d'impuretés (soude caustique notamment) la polymérisation peut être particulièrement violente, et outre qu'il convient de procéder à l'addition de l'acroléine très lentement, on veillera à ce que la membrane en caoutchouc c puisse être éjectée en cas de surpression dans le ballon.

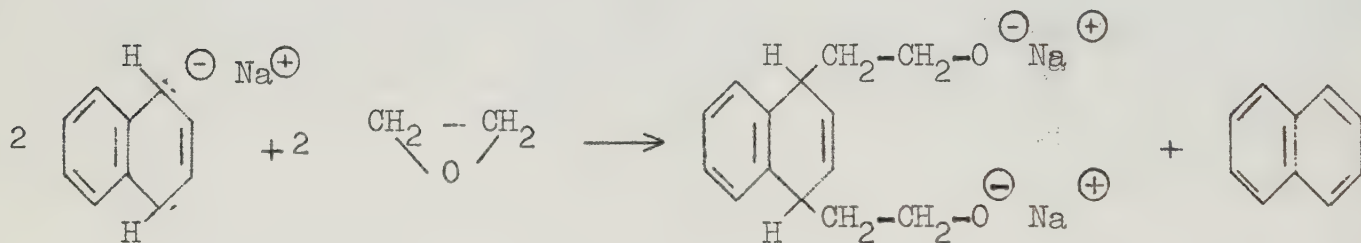
azote

Fig. 9

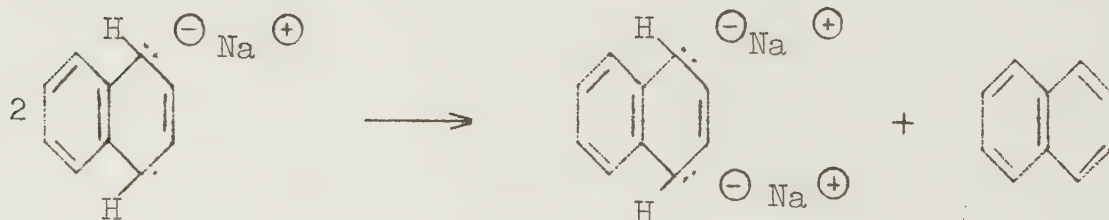


3) - Choix des catalyseurs :

Comme catalyseurs nous avons utilisé le naphthalène-sodium (en solution de 0,1 à 1 molaire) - déjà employé par SCHULZ (93) - et le diphenylméthane sodé (aux mêmes concentrations). Ces catalyseurs sont préparés sous azote en solution dans le tétrahydrofuranne. Nous avons également effectué la polymérisation en traitant préalablement le naphthalène-sodium par de l'oxyde d'éthylène. Le catalyseur amorçant alors la réaction de polymérisation est le dio-xanion résultant de la réaction,



telle qu'elle a été mise en évidence par RICHARDS et SZWARC (107). Nous avons aussi polymérisé l'acroléine par la forme di-ionique de ce même naphthalène-sodium, isolée de la forme ion-radical par action du mercure. GOLÉ et WEISROCK (108) ont en effet montré que le mercure attaque préférentiellement le naphthalène-sodium monosodique (ion-radical) et laisse subsister le dianion, celui-ci étant toujours présent dans le mélange par suite d'une réaction de dismutation



4) - Mode opératoire :

a) Catalyseur : naphthalène-sodium.

A 135 cm^3 de tétrahydrofurane anhydre refroidis à -55°C on ajoute sous azote 9 cm^3 d'une solution de naphthalène-sodium $3,75 \cdot 10^{-1}$ molaire. On introduit alors goutte à goutte 45 cm^3 d'acroléine très soigneusement rectifiée en continuant d'agiter après disparition de la coloration verte carbanionique. Au bout de 330 mn environ la viscosité de la solution a augmenté et on arrête la réaction lorsque pour une prise de 3 cm^3 on récupère de 0,47 à 0,50 g de polymère (taux de conversion 75 à 80 %). La solution précédente est étendue à 250 cm^3 avec une solution à 0,1 % de N-phényl- β -naphtylamine dans le tétrahydrofurane, et le polymère précipité dans 800 cm^3 d'hexane. Il est filtré sur buchner en gardant toujours un niveau de liquide suffisant pour éviter le contact de l'air, puis séché sous vide dans un dessiccateur préalablement purgé à l'azote. On recueille finalement 30 g de polyacroléine.

Le polymère obtenu est soluble à froid dans le tétrahydrofurane, le dioxanne, la diméthylformamide et à faible concentration dans le toluène et l'acétone. Il est infusible et noircit aux températures élevées. Toutefois les polyacroléines préparées avec un rapport molaire naphthalène-sodium/acroléine supérieur au précédent (de l'ordre de 18 %) fondent vers $180-210^\circ\text{C}$. L'incrément d'indice des premiers polymères, mesuré dans le tétrahydrofurane, est de $0,098 \text{ cm}^3/\text{g}$

b) Catalyseur : diphénylméthane sodé.

A 60 cm^3 de tétrahydrofurane refroidis à -55°C on ajoute 2 cm^3 d'une solution de diphénylméthane sodé $3,75 \cdot 10^{-1}$ molaire, puis 15 cm^3 d'acroléine. On laisse la réaction se développer 5 heures et on précipite le polymère dans l'hexane.

Taux de conversion : 77 % $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{THF}} = 0,102 \text{ cm}^3/\text{g}$

c) Polymérisation catalysée par le dioxanion résultant de l'action de l'oxyde d'éthylène sur le naphthalène-sodium :

Dans un ballon de réaction refroidi à -60°C et contenant 45 cm^3 de tétrahydrofurane on introduit $2,25 \cdot 10^{-3}$ mole de naphthalène-sodium, puis 1 à 2 cm^3 d'oxyde d'éthylène. Le naphthalène-sodium vire lentement au rouge puis se décolore totalement. On ajoute alors au milieu réactionnel 15 cm^3 d'acroléine. Au bout de 5 heures on précipite 7,1 g de polymère.

Taux de conversion : 56 % $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{THF}} = 0,094\text{ cm}^3/\text{g}$.

d) Polymérisation catalysée par la forme di-ionique du naphthalène-sodium isolée de la forme ion-radical par action du mercure :

A 45 cm^3 de tétrahydrofurane anhydre refroidis à -55°C on ajoute 18 cm^3 d'une solution de naphthalène-sodium 0,1 molaire, qui ont été agités 48 heures avec du mercure, puis goutte à goutte 30 cm^3 d'acroléine. On arrête la polymérisation au bout de 3 heures.

Taux de conversion : 52 %

$F = 160 - 180^{\circ}\text{C}$ $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{THF}} = 0,104\text{ cm}^3/\text{g}$.

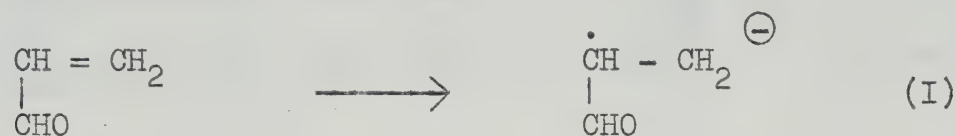
5) - Etude des polymères :

Dans chacun des cas les spectres infrarouge des polymères, en pastille dans le bromure de potassium, mettent en évidence des maxima d'absorption à 3080 cm^{-1} (vibration de valence d'un CH en α d'une double liaison) et à $920-980\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH} = \text{CH}_2$ vinylique), caractéristiques d'une polymérisation oxanionique, en accord

avec les résultats de SCHULZ. Ils présentent en outre des pics à 1720 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupements aldéhydes et acétals. Nous donnons figure 10, a et 10, b deux exemples de spectres.

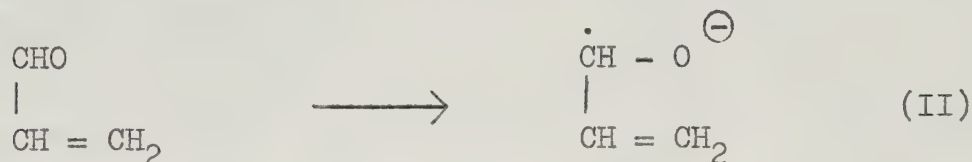
Pour interpréter les bandes d'absorption observées on peut admettre deux modes de polymérisation simultanés :

- l'un par addition éthylénique, avec formation d'un carbanion propagateur de la chaîne :



Il est bien connu en effet que les catalyseurs anioniques (naphtalène-sodium, triphénylméthane sodé, etc..) peuvent amorcer la polymérisation de nombreux monomères vinyliques.

- l'autre par formation de polyacétals, avec un oxanion comme propagateur de chaîne :



De nombreux exemples de polymérisation d'aldéhydes suivant le schéma (II) figurent dans l'ouvrage de J. FURUKAWA et T. SAEGUSA "Polymerization of aldehydes and oxides" (109). Parmi les catalyseurs utilisés on trouve notamment des amines (110) et des composés organométalliques (naphtalène-sodium (111), butyl-lithium (112), phényl-lithium (113)).

Dans le cas de l'acroléine, le partage entre l'une ou l'autre forme de polymérisation semble dépendre du catalyseur, du solvant, de l'alcalinité du milieu, etc... Ces deux modes possibles de polymérisation expliquent les valeurs variables de l'incrément d'indice des polymères.

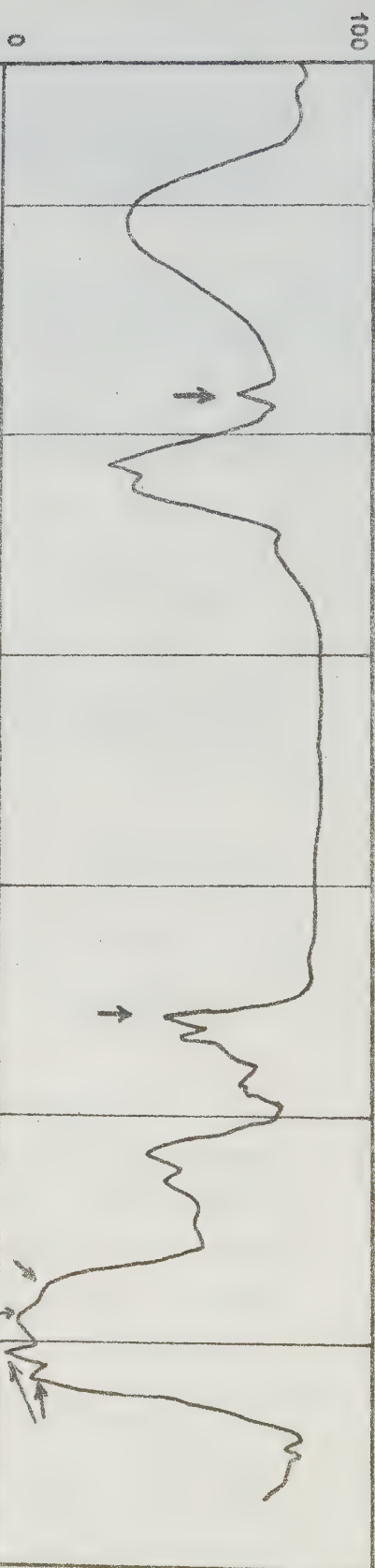


fig.10 a - Polyacroléine catalysée par le naphthalène-sodium, avant insolation.

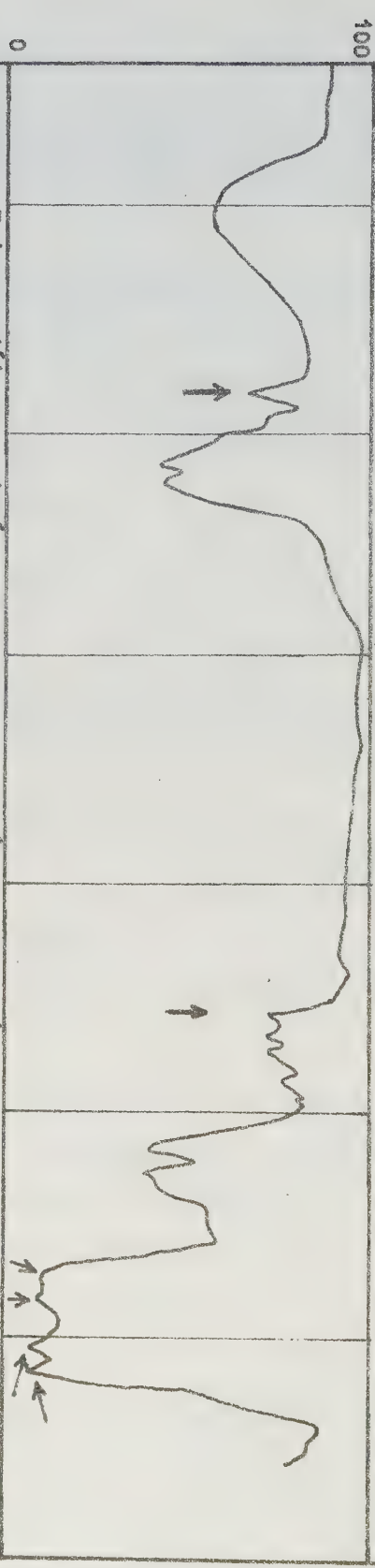


fig.10 b - Polyacroléine catalysée par le dioxanon résultant de l'action de l'oxyde d'éthylène sur le naphthalène-sodium.

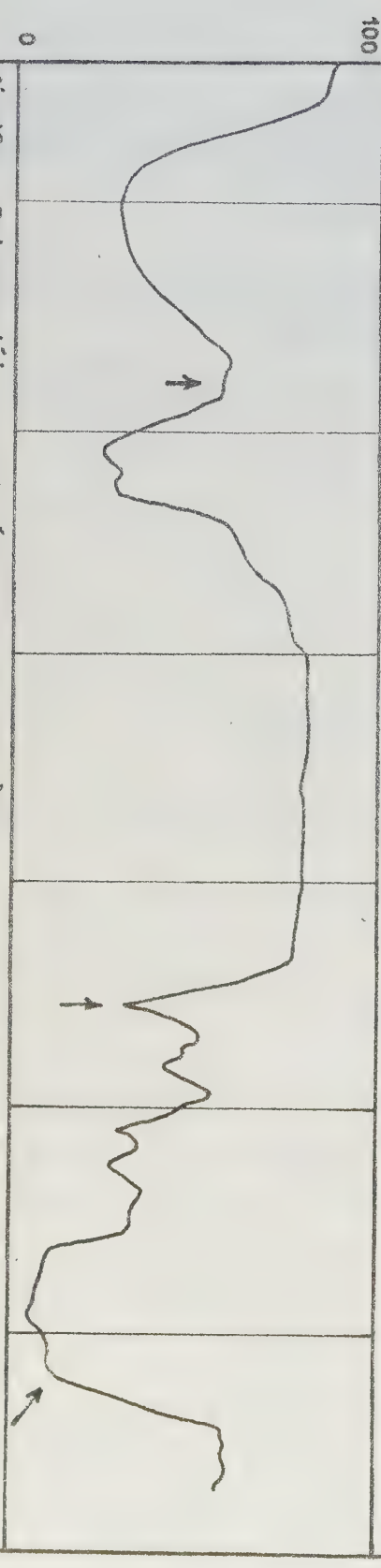


fig.10 c - Polyacroléine catalysée par le naphthalène-sodium, après insolation.

3500 3000 2500 2000 1500 1000

Fréquence (cm⁻¹)

Sur le spectre de la figure 10, b on remarquera que le pic à 1720 cm^{-1} est peu marqué. Le polymère correspondant comporte moins de fonctions aldéhydes que celui dont la polymérisation a été catalysée par le naphthalène-sodium. On voit donc que les catalyseurs de type oxanionique donnent préférentiellement une réaction du type (II). Ce résultat est en faveur de l'hypothèse d'un mécanisme séquencé de polymérisation que nous discuterons dans le chapitre III.

II - HOMOPOLYMERES de METHACROLEINE .-

1) - Purification.

L' α -méthyl-acroléine utilisée est le produit commercial technique. Après le traitement habituel de déshydratation par le chlorure de calcium et le sulfate de sodium, il a été distillé deux fois en atmosphère d'azote ($E_b = 73^{\circ}5\text{ C}$).

2) - Choix des catalyseurs.

Les polymérisations ont été conduites dans le même appareillage que celui employé pour les polyacroléines, en utilisant le naphthalène sodium et la pipéridine comme catalyseurs.

3) - Mode opératoire.

a) Catalyseur : naphthalène-sodium.

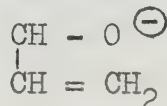
A 100 cm^3 de tétrahydrofurane anhydre refroidis à -55°C on ajoute sous azote 12 cm^3 d'une solution de naphthalène-sodium $4,5 \cdot 10^{-1}$ molaire, puis goutte à goutte 30 cm^3 de méthacroléine. On arrête la réaction au bout de 6 heures en versant dans le ballon 5 cm^3 d'acide acétique et 25 mg d'hydroquinone. Le taux de conversion est de 42 %.

b) Catalyseur : pipéridine.

A 45 cm³ de tétrahydrofurane refroidis à -10°C on ajoute 0,5 cm³ de pipéridine, puis 15 cm³ de méthacroléine. Au bout de 16 heures on n'a précipité dans l'hexane que 2,2 g de polymère.

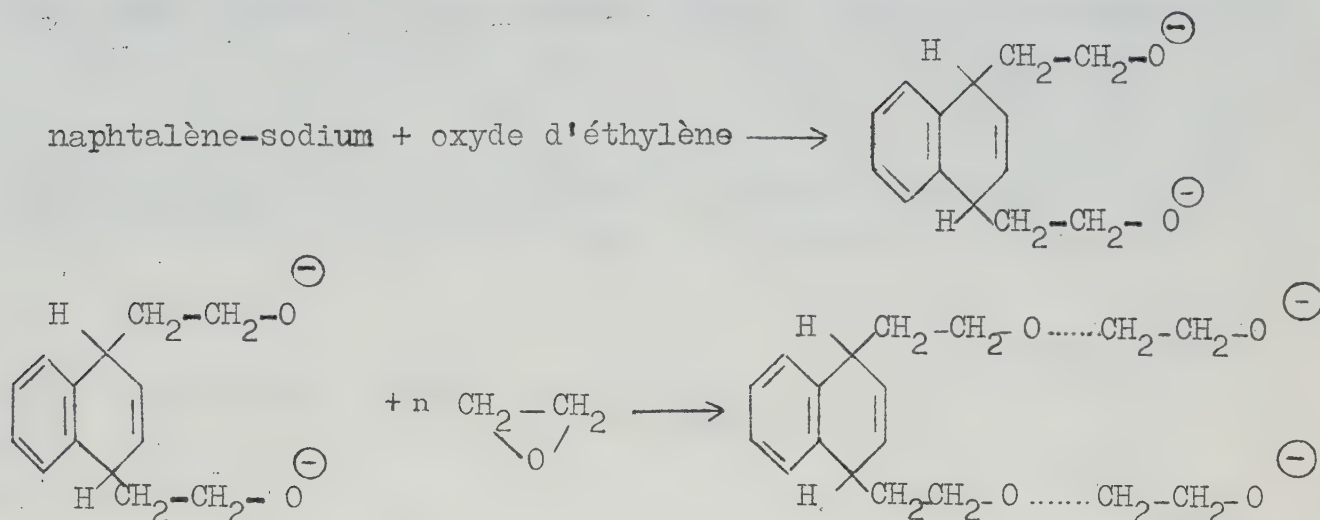
III - ESSAIS de COPOLYMERISATION avec l'OXYDE d'ETHYLENE.-

Nous avons montré précédemment que le dicarbanion obtenu par action à froid de l'oxyde d'éthylène sur le naphthalène-sodium amorçait la polymérisation de l'acroléine. Il était donc prévisible que l'oxanion



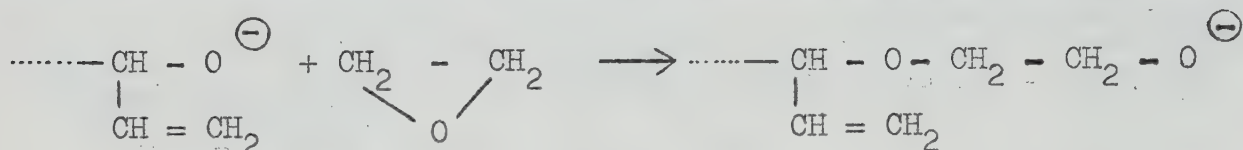
ne pourrait en retour provoquer la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, tout au moins aux températures habituelles de polymérisation de l'acroléine. C'est ainsi qu'en sensibilisant à - 55°C un mélange à parts égales d'oxyde d'éthylène et d'acroléine par du naphthalène-sodium, nous n'avons obtenu au bout de 24 heures qu'un homopolymère d'acroléine.

On sait par contre qu'à température plus élevée (80°C) le naphthalène-sodium catalyse la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, suivant le schéma :



On remarquera que dans ce schéma l'enchaînement se fait par les groupes alcoolates. On pouvait par suite se demander si dans les mêmes conditions les fonctions acétals des polymères d'acroléine en cours de formation ne pourraient pas fixer des séquences polyoxyéthylène. Nous avons donc dans les conditions d'expérience précisées ci-dessous, ajouté à un polymère d'acroléine, préparé par voie anionique et non encore désactivé, de l'oxyde d'éthylène, puis élevé la température. Nous avons ainsi effectivement obtenu un copolymère d'acroléine et d'oxyde d'éthylène, dont la teneur en éléments oxyde d'éthylène, calculée à partir des résultats de l'analyse élémentaire (cf. partie expérimentale) est de 15,5 %.

La réaction semble donc se développer de la façon suivante :



Elle s'accompagne vraisemblablement d'une réticulation par les fonctions vinyliques, le copolymère obtenu étant insoluble.

Mode opératoire :

A 45 cm³ de tétrahydrofurane anhydre refroidis à - 55°C on ajoute sous azote 6 cm³ de naphthalène-sodium 3,75.10⁻¹ molaire, puis 15 cm³ d'acroléine. On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 5 heures au bout desquelles on introduit dans le ballon 15 cm³ d'oxyde d'éthylène. La solution refroidie est alors prélevée à la seringue et introduite sous atmosphère d'azote dans un flacon étanche. Celui-ci est placé dans une étuve dont on élève la température de 20°C toutes les deux heures, jusqu'à ce qu'elle atteigne 80°C. Après deux jours le contenu du flacon est entièrement gélifié. Nous avons vainement essayé de le dissoudre dans le tétrahydrofurane et dans l'alcool méthylique qui sont des solvants des homopolymères d'oxyde d'éthylène. Il est de même insoluble dans la diméthylformamide et le dioxane. On pourrait penser qu'il s'agit d'un homopolymère réticulé d'acroléine. Toutefois l'analyse élémentaire le différencie de ces derniers.

Analyse élémentaire :

calculé pour (C ₃ H ₄ O) _n	C % 64,1	H % 7,14
calculé pour (C ₂ H ₄ O) _n	54,5	9,10
trouvé	62,6	7,48

L'hypothèse d'un mélange avec du polyoxyéthylène homopolymère étant exclue par l'insolubilité dans les solvants de celui-ci, la résine préparée est donc bien un copolymère d'acroléine et d'oxyde d'éthylène. Nous n'avons cependant pas pu établir par spectrographie infrarouge de différence entre les fonctions acétals et éther-oxydes. Il est d'ailleurs vraisemblable qu'il s'agit d'un copolymère statistique, du fait de la présence dans la solution, d'acroléine, non encore polymérisé, au moment de l'addition de l'oxyde d'éthylène.

IV - COPOLYMERES GREFFES D'ACROLEINE.-

1) - Principe :

En matière de greffage anionique les différents auteurs se sont surtout attachés à mettre en oeuvre des sensibilisateurs polycarbanioniques nouveaux. Par contre le nombre des composés éthyléniques utilisés comme greffons est relativement restreint. L'électro-affinité relative du monomère et du carbanion limite d'ailleurs le choix des monomères pouvant se greffer (114). La polymérisation de l'acroléine par voie anionique étant récente, il a donc semblé intéressant d'étudier la possibilité de greffage de celui-ci sur des polymères polycarbanions. On peut penser obtenir par cette méthode des copolymères comportant des groupements vinyliques libres et dont certaines propriétés, telle la solubilité, diffèreraient de celles des homopolymères. Par ailleurs un tel procédé devrait permettre l'étude du mécanisme d'amorçage de la polymérisation de l'acroléine, par la facilité qu'il offre d'isoler de courtes séquences.

Nous avons donc cherché à faire réagir l'acroléine sur le copolymère chlorure de polyvinyle-polydiphényl-3,3-propène-1 polymétallé, tel qu'il a été préparé dans la première partie de

notre travail. REMPP et DONDOS (51) (52) ont montré précisément que ce copolymère pouvait induire la polymérisation d'un certain nombre de monomères, dont le styrène, le méthylméthacrylate et la vinyl-4-pyridine, avec fixation sur le polymère préformé.

2) - Mode opératoire :

A 3,9 g de copolymère chlorure de polyvinyle-polydiphénylpropène (PDP), de masse 135.000 dissous dans 50 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute sous azote 26 cm³ d'une solution de naphthalène-sodium $3,75 \cdot 10^{-1}$ molaire. On laisse la métallation se poursuivre 12 heures, puis la solution polycarbanionique est refroidie à - 60°C. On lui ajoute alors sous courant d'azote 10 cm³ (0,15 mole) d'acroléine, très soigneusement rectifiée. La coloration disparaît avant la fin de l'addition qui est poursuivie toujours très lentement et à basse température. On maintient tout au long une agitation vigoureuse. L'addition terminée on laisse la polymérisation se développer 4 à 5 heures. Pour l'arrêter on introduit dans le ballon de réaction 50 mg de N-phényl- β -naphtylamine, dissoute dans un mélange à parts égales d'acide acétique et de tétrahydrofurane, qui stabilise le produit. L'insoluble est séparé par filtration et le polymère en solution dans le tétrahydrofurane précipité par le méthanol (par l'hexane pour les polymères à greffons plus longs). Il est filtré à l'abri de l'air et séché sous vide. Nous avons recueilli finalement environ 9 g de résine ce qui correspond sensiblement à 5 g de polyacroléine greffée sur le polymère-tronc et à un taux de conversion de 68 %.

Le spectre infrarouge du polymère ainsi élaboré présente des pics d'absorption à 1720 cm⁻¹ (C = O aldéhydique) 1280 cm⁻¹ (fonction éther-oxyde cyclique) et 920 cm⁻¹ (= CH₂ vinylique).

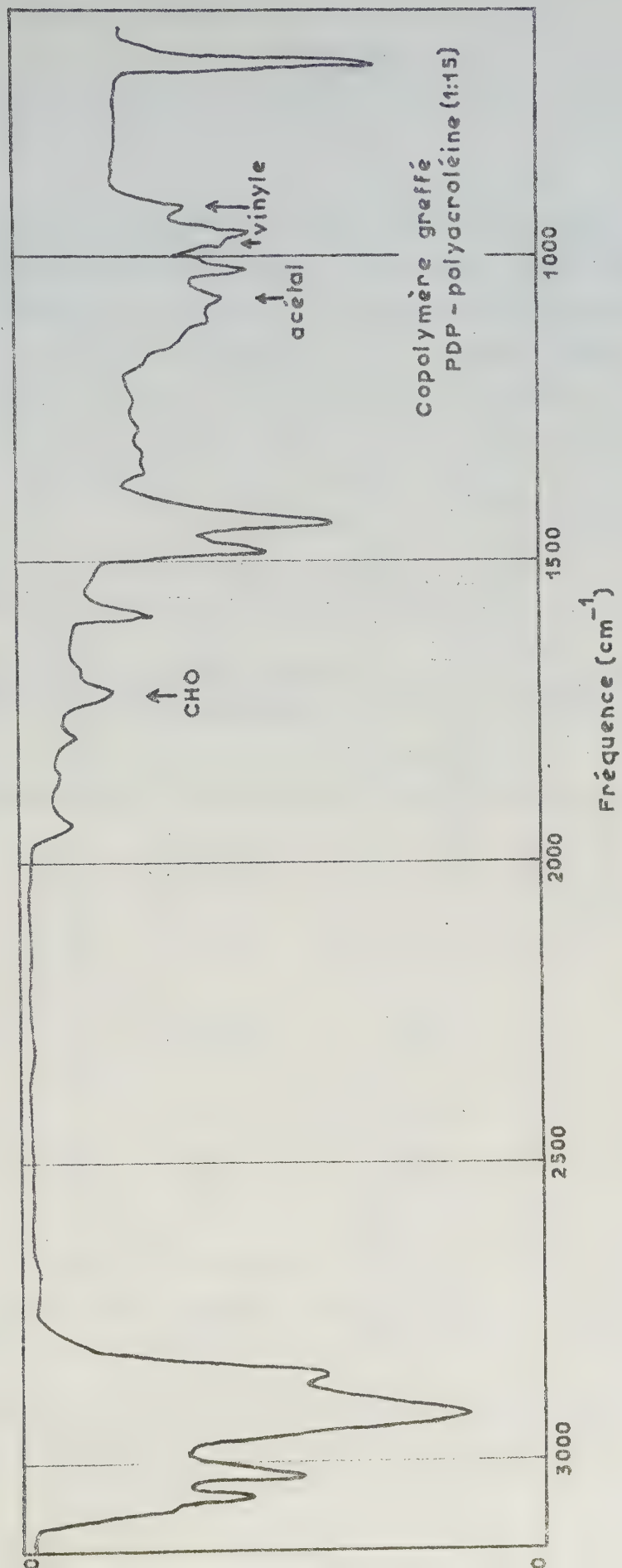


Fig. 11

L'expérience précédente a été conduite avec des proportions variées d'acroléine par rapport au polydiphénylpropène et la fraction soluble dans le tétrahydrofurane des polymères obtenus a fait l'objet des mesures indiquées dans le tableau suivant. Les polymères à greffons courts se sont révélés les plus faciles à étudier bien que les associations au sein du solvant soient déjà importantes (second coefficient du viriel négatif lors des mesures de masses moléculaires par diffusion de la lumière).

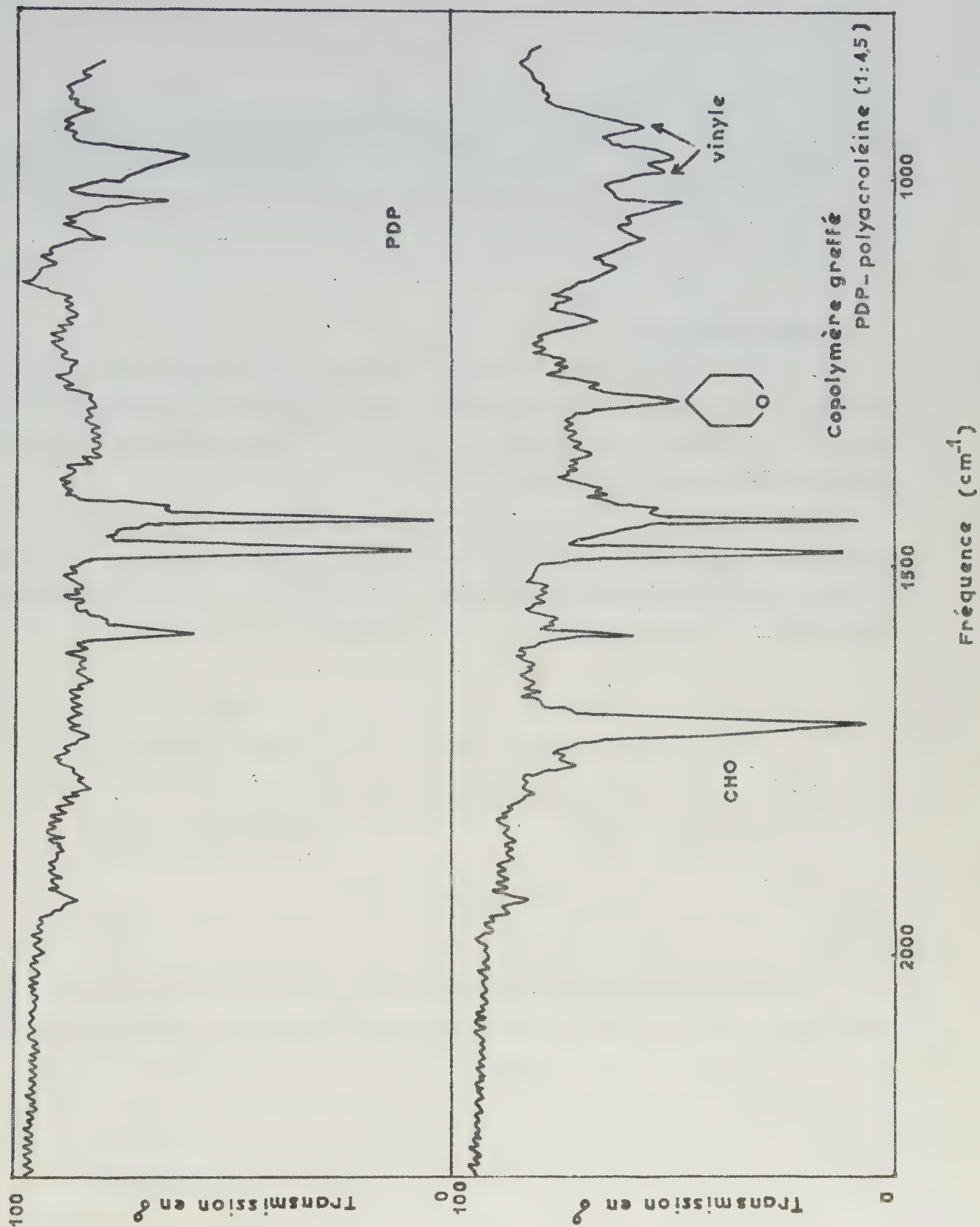
T A B L E A U - IX

Echantillon	$(\eta)_{\text{THF}}$	$(\frac{dn}{dc})_{\text{THF}}$ ° $\lambda = 5460 \text{ \AA}$	$\bar{M}_w$ (diffusion de la lumière)	Pics d'absorption infrarouge (....cm ⁻¹)
PCV	93	0,114	82.000	
PDP	24	0,206	135.000	
PDP après métallation	14	0,206	81.500	
Copolymère PDP - poly -acroléine (1 : 4,5)	24	0,180	865.000	920-980 1280 1720
Copolymère PDP - poly -acroléine (1: 50)	15	0,098	(*)	1720

(*) produit peu stable, partiellement réticulé sur lequel il n'a pas été possible d'avoir une détermination correcte de la masse.

Ces nombres montrent qu'il s'agit bien de copolymères greffés les masses moléculaires dans le cas d'une polymérisation sans greffage étant notablement inférieures (de l'ordre de 10.000). Nous

Fig.12

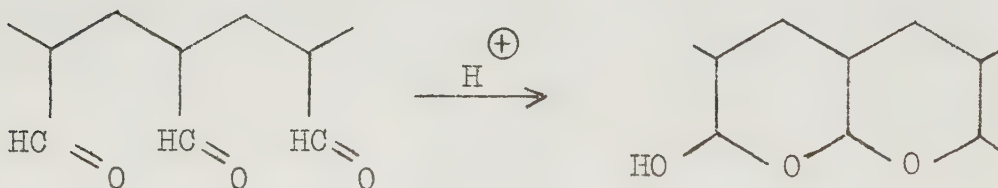


donnons dans les pages qui suivent les spectres infrarouges de plusieurs copolymères en solution dans le tétrachlorure de carbone ainsi que les diagrammes de Zimm du polydiphényl-propène et du copolymère PDP - polyacroléine (1 : 4,5).

3) - Interprétation :

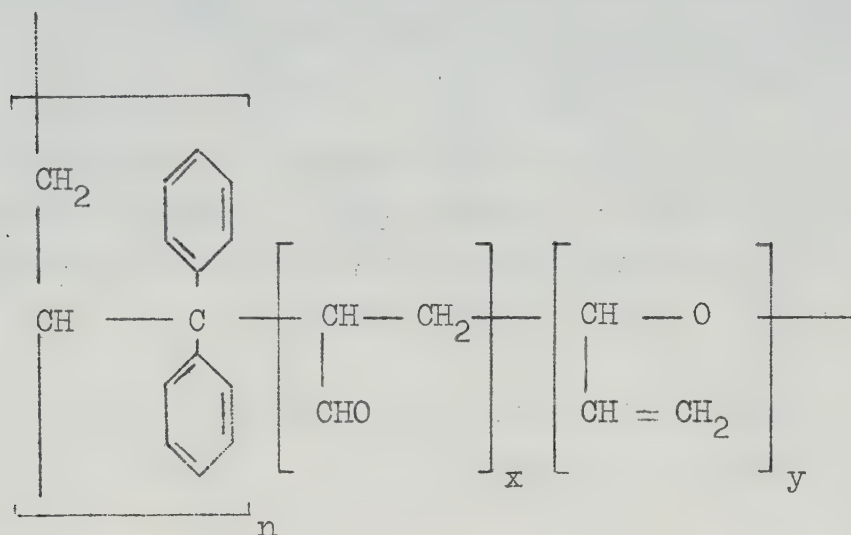
A la vue des résultats de l'analyse IR nous avons tout lieu de penser que les copolymères ainsi élaborés ont des greffons, dont la structure s'apparente à celle des homopolymères d'acroléine préparés par voie anionique.

La présence de maillons cycliques dans les polymères à greffons courts s'explique par la réaction entre elles de plusieurs unités polyaldéhydes consécutives, qui forment des éthers cycliques d'hydrates d'aldéhydes suivant le schéma :



Pour des raisons stériques ces éthers cycliques sont plus fréquents dans les séquences de 4 à 5 unités aldéhydiques.

Nous avons attribué aux polymères ayant les greffons les plus longs la formule suivante :



dans laquelle x est petit, tandis que y croît avec le degré de polymérisation des chaînes secondaires.

Plusieurs faits expérimentaux viennent justifier cette formule :

a) En particulier la décoloration de la solution polycarbanionique n'est pas instantanée. La formule précédente explique assez bien ce phénomène. Elle consiste en effet à admettre que la polymérisation porte d'abord sur la fonction vinylique de l'acroléine, avec formation d'un carbanion rouge, qui aurait le pouvoir d'initier ensuite la polymérisation sur la fonction aldéhyde. Le phénomène ne pourrait avoir lieu en sens inverse : un oxanion d'origine aldéhydique ne pouvant plus initier un groupe vinyle.

b) De plus, pour les polymères à greffons longs, la réaction doit être arrêtée à partir d'un certain degré d'avancement, sinon on obtient une résine entièrement gélifiée. Cette réticulation est vraisemblablement due à un transfert sur les fonctions aldéhydes proches du polymère-tronc.

c) Les polymères ainsi préparés s'avèrent en outre d'une mauvaise stabilité à la chaleur et à la lumière. On peut admettre dans ce cas là une réticulation par les fonctions vinyliques latérales.

d) Enfin l'étude par spectrographie infrarouge montre que le taux de fonctions aldéhydes dans le copolymère décroît quand la longueur moyenne des greffons augmente, comme il ressort du tableau X.

T A B L E A U - X

Longueur moyenne calculée des greffons	Surface du pic aldéhy- dique rapportée à la surface du dernier pic
3,75	5,5
7,5	4,3
15	1

Il semble que ce fait puisse trouver une explication dans le mode de répartition des différents éléments structuraux des polyacroléines, tel que nous l'envisagerons dans le chapitre III

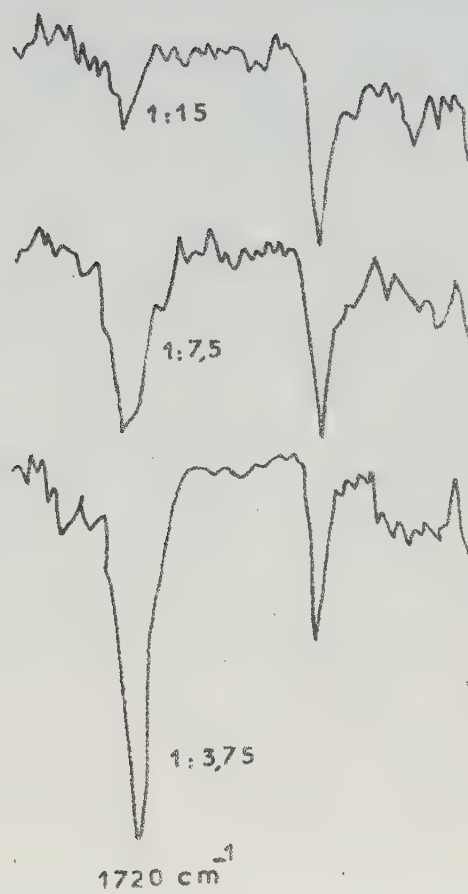
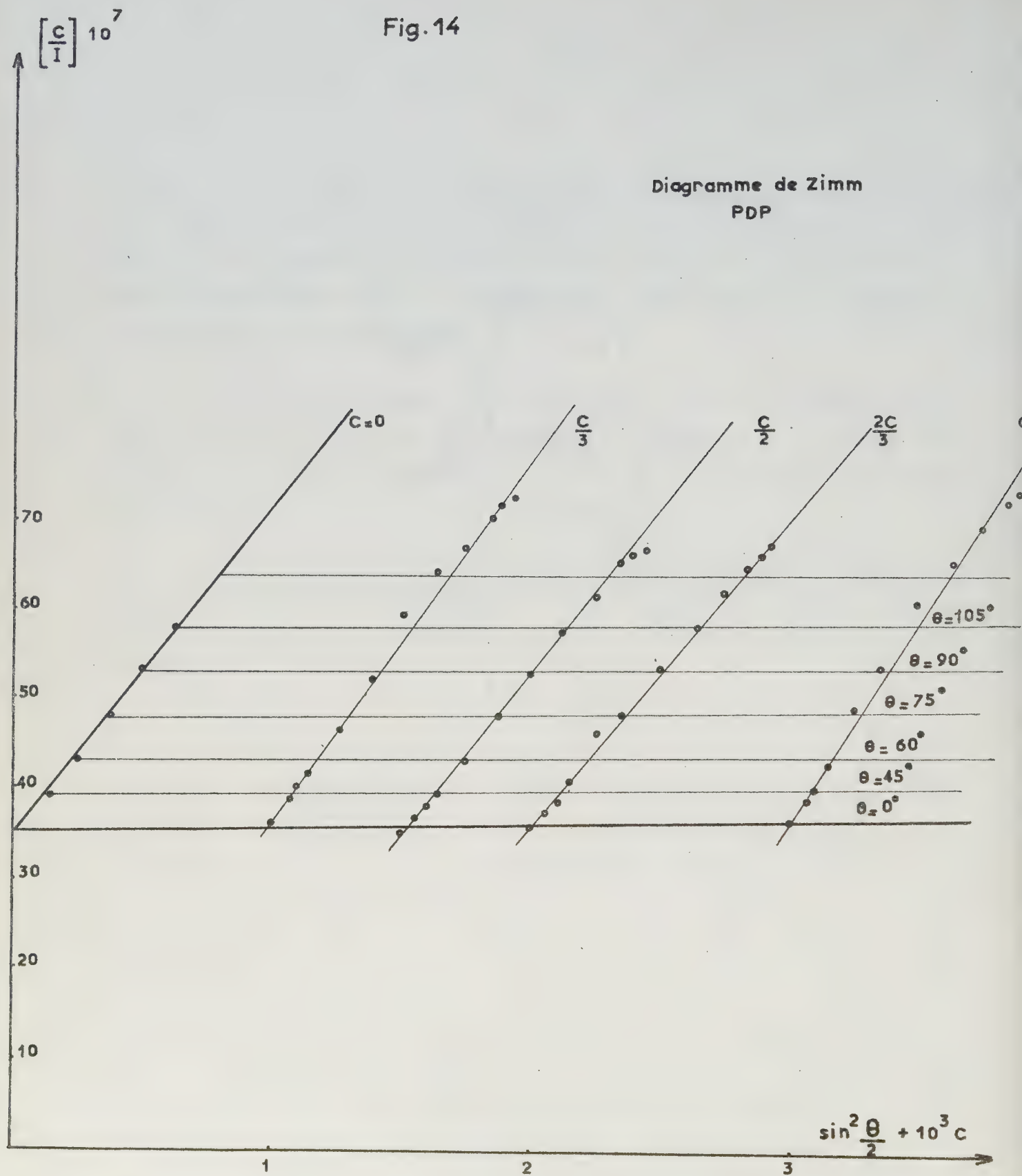


Figure - 13

Diminution de la hauteur du pic aldéhydique avec l'accroissement de longueur des greffons.

Fig. 14



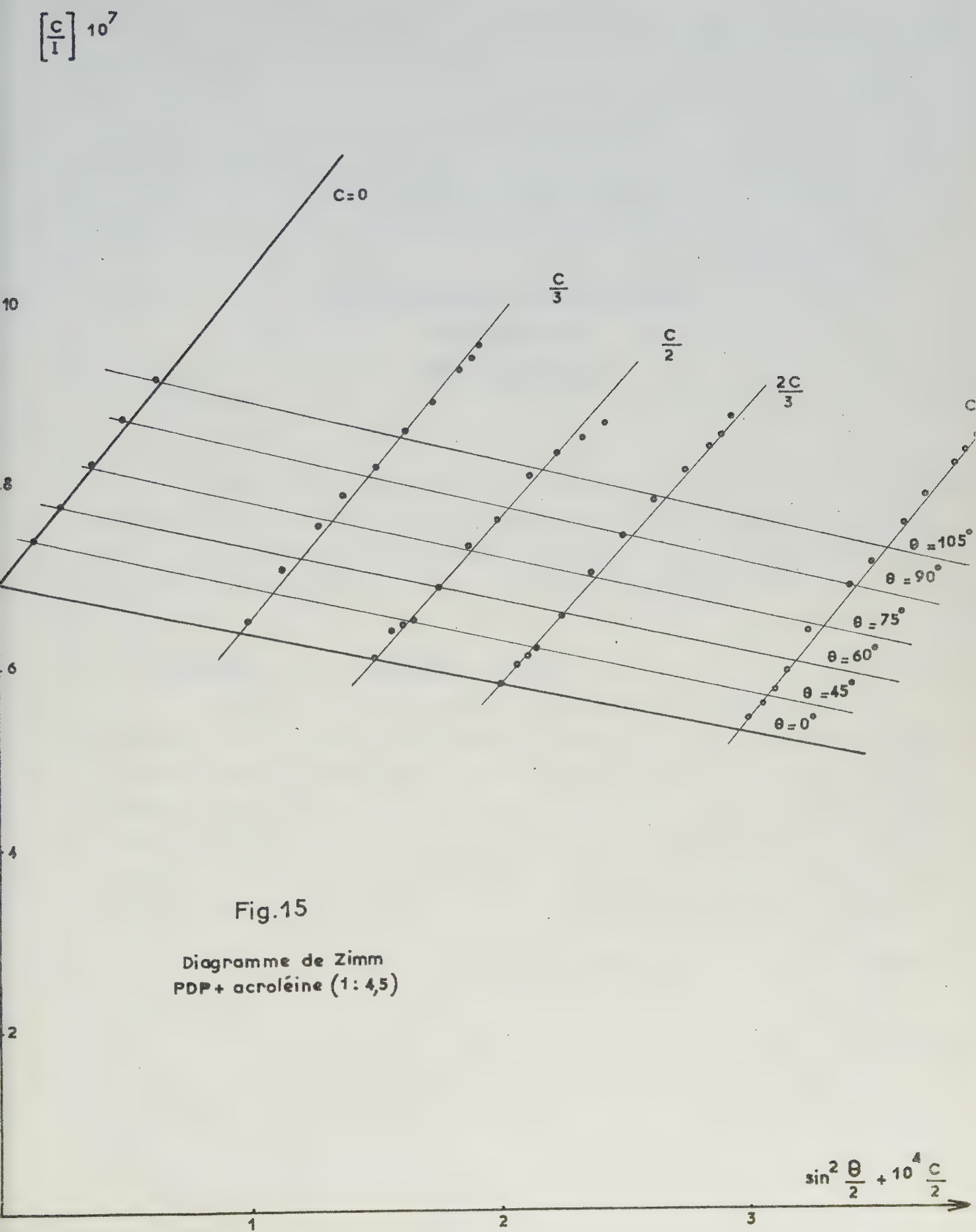


Fig.15

Diagramme de Zimm
PDP + acroléine (1:4,5)

CHAPITRE - III

PROPRIETES des POLYACROLEINES

PREPAREES par

VOIE ANIONIQUE

Nous décrivons dans ce chapitre des propriétés particulières aux polymères d'acroléine préparés par voie anionique. Nous n'en avons donné parfois qu'une étude sommaire, car ce travail débordait le cadre de la préparation de résines photoréticulables.

I - VARIATION de l'INCREMENT d'INDICE.-

On sait que l'incrément d'indice d'un polymère est en général une constante, fonction du solvant et de la longueur d'onde. Or nous avons constaté que les homopolymères d'acroléine préparés précédemment avaient, dans des conditions bien définies (cellule de mesure thermostatée à 25°C, $\lambda = 5460 \text{ Å}$) des $\frac{dn}{dc}$ dans le tétrahydrofurane différents. En particulier l'incrément d'indice varie avec le catalyseur utilisé. Ainsi pour les échantillons dont nous avons décrit la préparation, nous avons trouvé $0,0980 \pm 0,0005$ dans le cas du naphthalène-sodium et $0,1018 \pm 0,0005$ dans le cas du diphenylméthane sodé.

Il nous a de même semblé intéressant de mesurer l'incrément d'indice de polymères obtenus à partir de proportions variables d'un même catalyseur. Nous avons opéré avec le diphenylméthane sodé

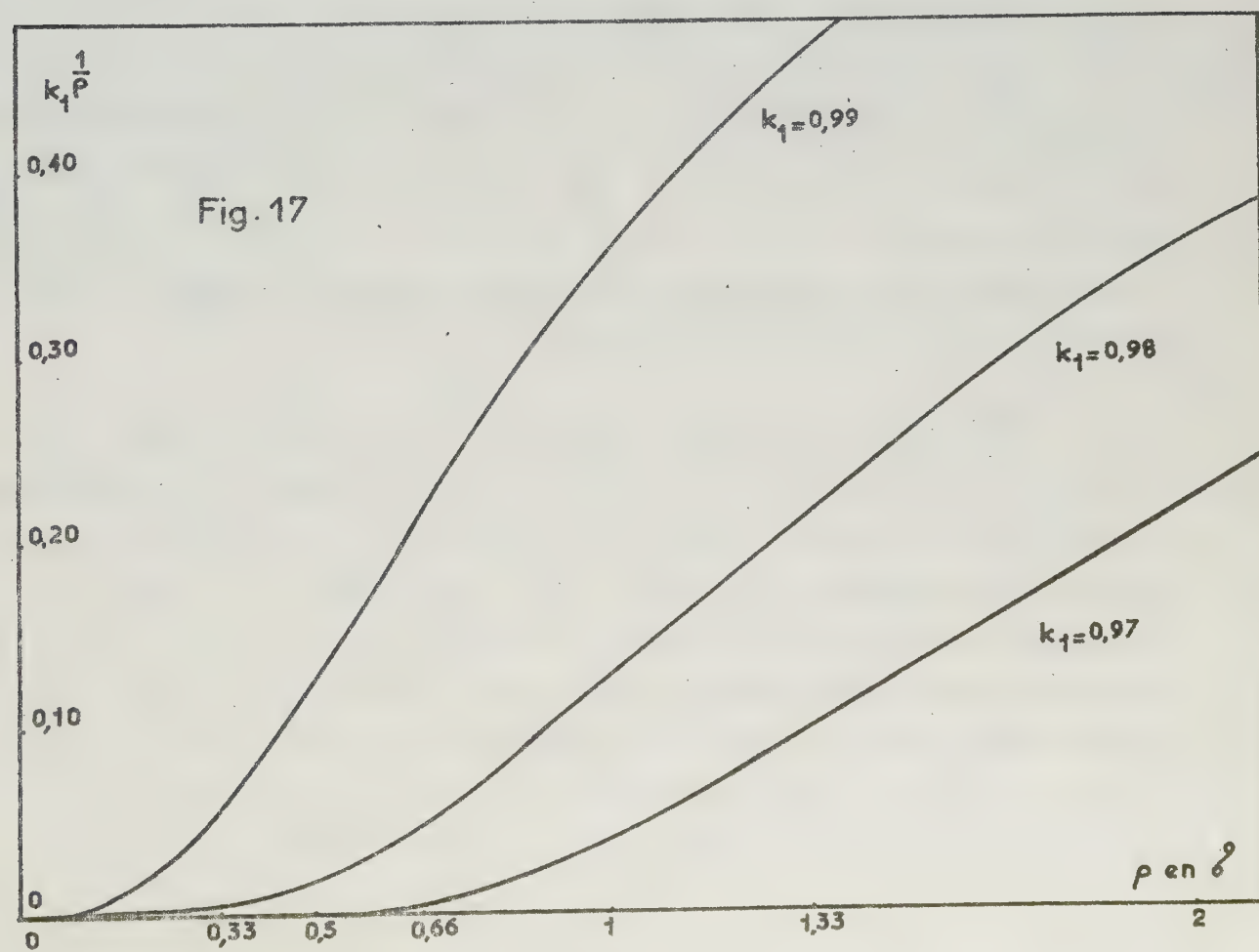
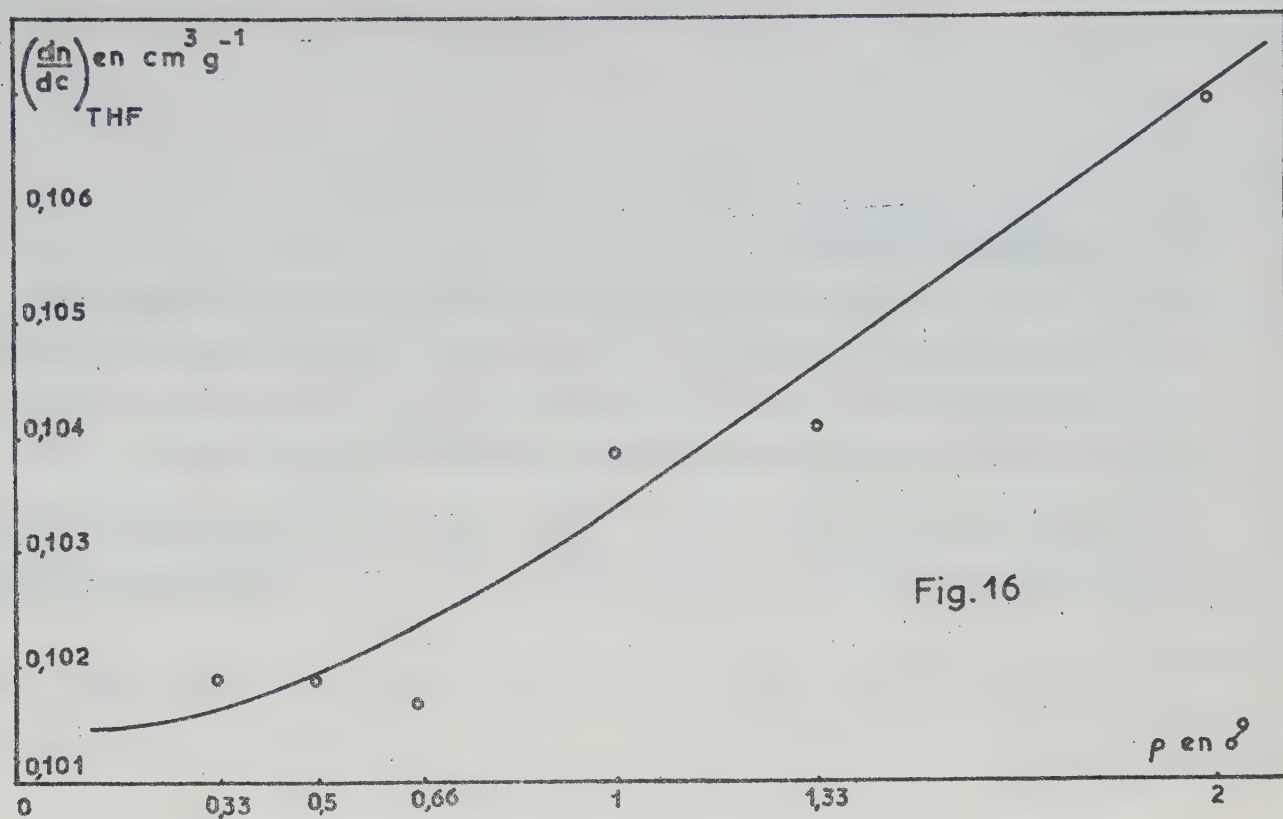
dans les conditions d'expérience précisées ci-dessous (tableau XI). Les différentes polymérisations ont été arrêtées au bout de temps égaux de façon à obtenir des taux de conversion aussi voisins que possible.

T A B L E A U - X I

Catalyseur en moles	Catalyseur/ acroléine en mole %	Taux de conversion	$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{THF}$ cm ³ / g
$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,33	77 %	$0,1018 \pm 0,0005$
$1,12 \cdot 10^{-3}$	0,50	85 %	0,1018 -
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,66	82 %	0,1016 -
$2,25 \cdot 10^{-3}$	1	82 %	0,1030 -
$3 \cdot 10^{-3}$	1,33	84 %	0,1041 -
$4,5 \cdot 10^{-3}$	2	84 %	0,1068 -

THF : 60 ml ; température : -55°C ; durée de la polymérisation : 5

On peut voir que l'incrément d'indice des polyacroléines croît sensiblement avec la concentration du catalyseur (figure 16), du moins dans le domaine étudié de rapports molaires $\frac{\text{catalyseur}}{\text{acroléine}}$.



II - INTERPRETATION .-

Il est logique de penser que l'incrément d'indice rend compte des proportions relatives des différents éléments structuraux dans les polyacroléines. Si l'on appelle $(\frac{dn}{dc})_1$ l'incrément d'indice d'un polymère constitué exclusivement de motifs $\text{CH} - \text{CH}_2 -$

(polymérisation vinylique) et $(\frac{dn}{dc})_2$ l'incrément d'indice d'un polymère constitué par des groupements $\text{CH} - \text{O} -$ (polymérisation aldéhydique), l'incrément d'indice d'un polymère comportant une proportion k des premiers et $(1 - k)$ des seconds s'exprimera d'une façon linéaire selon l'expression suivante :

$$\frac{dn}{dc} = (\frac{dn}{dc})_1 k + (\frac{dn}{dc})_2 (1 - k)$$

Une explication de la polymérisation par enchaînement statistique des divers éléments, vinyliques et aldéhydiques, explique mal la variation continue du $\frac{dn}{dc}$ observée. L'hypothèse d'un mécanisme séquencé, que nous avons avancée à propos du greffage de l'acroléine sur le polydiphénylpropène, se prête mieux à une interprétation des résultats précédents.

En effet, à supposer qu'une fois un oxanion formé, la polymérisation ne puisse se propager que par les fonctions aldéhydes, on conçoit que la proportion des motifs $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHO} \end{array} \right]$ décroît progressivement dans le polymère. Nous retrouvons là le résultat déjà signalé au chapitre II à propos de la variation du taux de fonctions aldéhydes avec la longueur moyenne des greffons. En outre cette explication est conforme à la théorie de la force relative des anions.

On peut même poser que la proportion des motifs $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$ dans le polymère, et donc l'incrément d'indice, obéissent, à première approximation, à une loi exponentielle de la forme :

$$k = k_1^n$$

où n est le degré de polymérisation et k_1 la proportion de chaînes amorcées initialement par un mécanisme vinylique.

Soit ρ le rapport molaire catalyseur (acroléine). Nous donnons figure 17 les courbes de $k_1^{1/\rho}$ pour diverses valeurs de k_1 voisines de 1 et pour ρ variant de 0 à 2 %. On peut penser que les courbes d'incrément d'indice auront la même forme aux valeurs considérées. En particulier on notera la similitude avec la courbe expérimentale (figure 16) établie au paragraphe précédent.

En résumé l'hypothèse d'un mécanisme séquencé semble rendre mieux compte de la variation d'incrément d'indice qu'une hypothèse statistique. Elle explique de même commodément le greffage.

III - GREFFAGE PHOTSENSIBILISE de COMPOSES VINyliques.-

L'action de monomères éthyléniques sur des polymères préformés irradiés en lumière UV, a été étudiée de longue date. OSTER et SHIBITA (115) ont greffé notamment l'acrylamide sur un squelette de caoutchouc en photosensibilisant la réaction par la benzophénone dans l'ultraviolet. COOPER et FIELDEN (116) ont de même réalisé le greffage du styrène et du méthacrylate de méthyle sur le caoutchouc, en émulsion, en utilisant la chloro-1-anthraquinone. Outre le caoutchouc (117) (118), des greffages photosensibilisés ont été décrits sur la cellulose (119) et divers autres polymères, tel que le polyéthylène (120). Dans de nombreux cas les sites réactionnels au sein du polymère sont produits par arrachement d'un atome

d'hydrogène. Les polyacroléines préparées par voie anionique présentent quant à elles un intérêt tout particulier du fait de leurs groupements vinyliques latéraux. Nous avons donc essayé d'amorcer sur celles-ci des réactions de greffage.

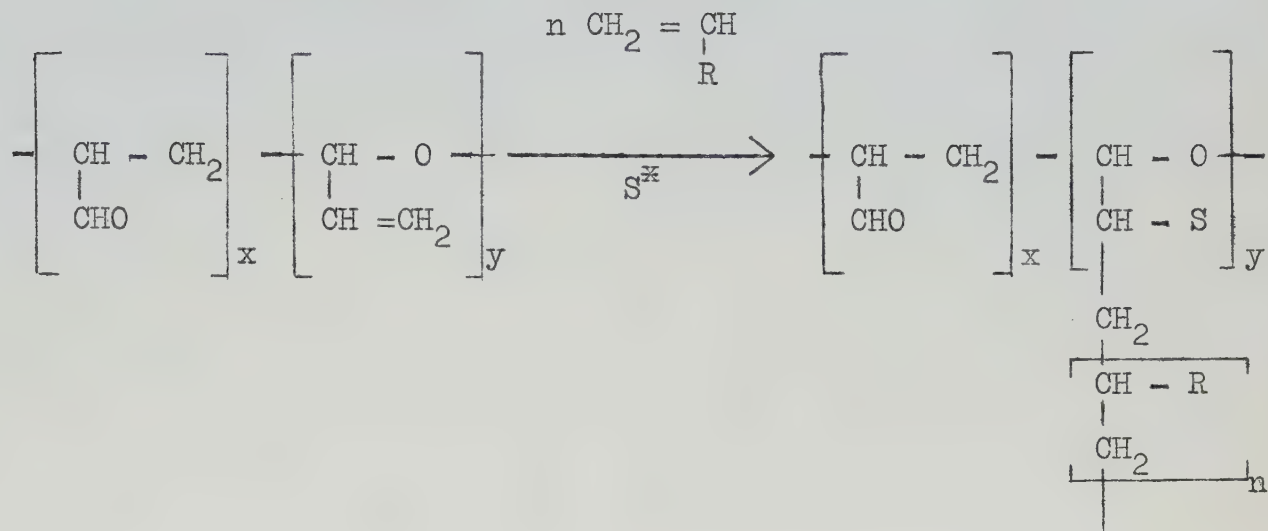
Expérience 1 :

1 g de polyacroléine, préparée en utilisant le naphthalène-sodium comme catalyseur, est soigneusement séchée et dissoute dans 10 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. La solution est placée dans un tube à essai avec 0,1 g d'acétophénone et 1 g de styrène. Après irradiation 24 heures on précipite le contenu du tube dans l'hexane. On recueille ainsi 1,2 g de polymère. Le polystyrène homopolymère étant soluble dans l'hexane, l'augmentation de poids montre qu'il y a eu greffage dans la proportion de 20 %.

Expérience 2 :

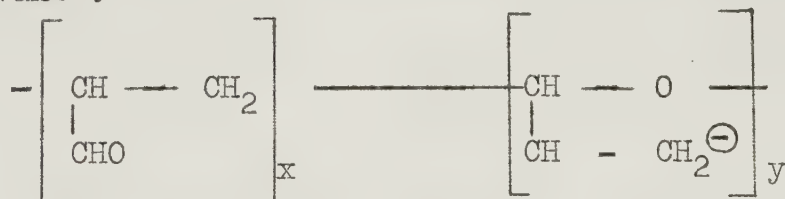
A 1 g de polyacroléine en solution dans 10 cm³ de tétrahydrofurane on ajoute 0,1 g d'acétophénone et 1 g de méthacrylate de méthyle. Après irradiation 24 heures on précipite le polymère dans le méthanol, où se dissout le polyméthylméthacrylate homopolymère. Là encore le poids de polymère précipité est supérieur au poids de polyacroléine dissoute (1,3 g) et témoigne du greffage.

Les copolymères restant solubles, on peut admettre le mécanisme suivant :



IV - METALLATION .

Si à une solution de polyacroléine dans le tétrahydrofuranne anhydre on ajoute du naphthalène-sodium, il se développe une coloration rouge intense caractéristique. On peut semble-t-il, par analogie avec d'autres métallations de polymères, telle que celle du polyallylstyrène (60) (61), attribuer cette coloration au polycarbanion suivant :



Laissée à elle même en atmosphère d'azote la solution se décolore lentement en même temps qu'il se forme un insoluble, vraisemblablement par réticulation par les fonctions vinyles métallées.

TROISIEME PARTIE

ESSAIS de PHOTORETICULATION

CONDITIONS OPTIMA de SENSIBILISATION

Nous avons dans les deux premières parties de notre travail réalisé la synthèse de différents polymères non saturés. Les méthodes de préparation utilisées ont été très variées : polymérisation anionique, substitution de polymères préformés, greffage sur un polymère préexistant, en sorte que les polymères obtenus ont des structures très diverses.

On peut distinguer :

- des polymères linéaires : tels ceux de polyacroléine et de polyméthacroléine, qui comportent des substituants courts, fonctions aldéhydes et vinyles.
- des polymères substitués : par des groupements plus volumineux que les précédents, tels les copolymères de polychlorure de vinyle-polydiphénylpropène substitués par des éléments polydiphénylallylpropène ou polydiphénylcinnamoylpropène.
- des polymères greffés : obtenus par fixation de polyacroléine sur le copolymère polychlorure de vinyle - polydiphénylpropène.

Nous nous proposons dans cette troisième partie d'étudier le comportement photochimique de ces divers polymères et de voir si certains d'entre eux sont aptes à une photoréticulation en solution ou en couches minces. Nous nous sommes également préoccupés de voir quels sensibilisateurs étaient actifs vis-à-vis des réactions décrites. A ce titre le présent travail ne se présente pas comme une étude physico-chimique de la photoréticulation - laquelle reste à faire - mais comme une vérification des propriétés photosensibles des polymères préparés.

C H A P I T R E - I

METHODE EXPERIMENTALE

et

RESULTATS

I - DESCRIPTION de la METHODE.-

1) - Conditions d'expérimentation photochimique.

Les essais de photoréticulation sur les polymères et copolymères non saturés précédents ont été conduits principalement en solution, méthode qui se prête facilement à une étude quantitative. Nous avons décrit toutefois à titre d'applications différents essais réalisés en couches minces.

Les polymères oléfiniques sont mis en solution dans des solvants variés, préalablement séchés et distillés. Les solutions, de concentrations variables, sont sensibilisées par un des nombreux composés, dont on trouvera l'énumération plus loin, les différents sensibilisateurs étant eux mêmes ajoutés en proportions variées par rapport au polymère.

La lampe utilisée est une lampe à vapeur de mercure haute pression, à enveloppe de quartz, d'une puissance de 90 watts. Elle émet un fond continu au voisinage de $2.000 - 2.400 \text{ \AA}$, mais comporte une série de raies intéressantes dans le proche UV et dans le visible. Les échantillons de polymère en solution sont placés à hauteur de l'arc, à une distance uniforme de 12 cm, dans des tubes cylindriques de 1,6 cm de diamètre bouchés à l'émeri. Le remplissage des tubes est effectué en atmosphère d'azote sec et désoxygéné.

Comme sensibilisateurs nous avons essayé surtout des composés carbonylés : benzoïne, benzile, benzaldéhyde, acétophénone, benzophénone, aldéhyde anisique, biacétyle, permettant d'opérer avec des longueurs d'onde relativement élevées (λ efficace compris entre 260 et 370 m μ), et aussi des dérivés nitrés : m. et p.dinitrobenzène, p.nitraniline, p.nitrophénol, des peroxydes : peroxyde de benzoyle, peroxyde de tertiobutyle, ainsi que des diazoïques : azobisisobutyronitrile. L'aptitude de ces composés à induire une réaction de photoréticulation sera discutée au Chapitre II.

L'intérêt d'opérer dans des cellules cylindriques est de permettre leur rotation afin d'assurer une plus grande homogénéité d'illumination. Il n'a pas paru nécessaire de focaliser le faisceau incident, les résultats établis dans la littérature faisant généralement état d'une insolation directe. Pour pallier les fluctuations d'intensité de la lampe, bien que la stabilité aux bornes de l'arc soit supérieure à 0,5 %, nous avons toujours travaillé avec une solution témoin. Le polymère témoin est une polyacroléine dont la polymérisation a été amorcée par 1 % de naphthalène-sodium. La solution de référence est une solution de ce polymère à 10 % dans le tétrahydrofuranne, sensibilisée par de l'acétophénone à raison de 10 % en poids par rapport au polymère.

Enfin dans certains cas il a paru intéressant d'isoler un domaine de radiations. La sélection des longueurs d'onde, dans le proche UV notamment, a été réalisée au moyen de filtres Wratten, Schott, ou de filtres liquides. Pour comparaison, l'intensité lumineuse qui traverse les cellules d'expérience a été déterminée par actinométrie chimique classique suivant la méthode d'EDER (121) (122) : décomposition d'une solution aqueuse de chlorure mercurique et d'oxalate d'ammonium, et détermination de la quantité de chlorure mercurieux (calomel) qui précipite.

2) - Contrôle des réactions photochimiques :

Au bout de temps variables d'exposition on observe généralement la gélification des solutions de polymères. Notre étude expérimentale a eu pour but de déterminer dans un premier temps les conditions optima de réticulation, puis de rechercher quels étaient dans ces conditions les sensibilisateurs les plus efficaces. La photosensibilité étant couramment définie comme l'inverse de la plus petite quantité d'énergie lumineuse requise pour insolubiliser de tels polymères, nous avons chaque fois mesuré le temps nécessaire pour parvenir au point de gel.

Dans les expériences qui suivent les points de gel ont été déterminés par la méthode de chute de billes : nous avons tracé la courbe donnant en fonction de la durée d'exposition le temps de chute de billes normalisées dans les solutions de polymères, puis mené l'asymptote à cette courbe. Lorsque le point de gel n'a pu être atteint, nous avons cherché à évaluer le pourcentage d'insolubilisation du polymère pour un temps d'insolation déterminé.

En cessant l'insolation et en étudiant l'évolution des réactions à l'obscurité, nous avons montré que le développement de celles-ci était bien dû à une cause photochimique. Après isolement des polymères insolés, nous nous sommes également assurés par spectrographie infrarouge de la diminution du degré de non saturation par rapport aux polymères initiaux. Enfin dans certains cas, tel le cas des polymères substitués de polydiphénylpropène, nous avons été amenés à faire une étude UV des produits de photolyse indépendamment de la réaction de réticulation.

II - POLYMERES LINEAIRES D'ACROLEINE et de METHYL α ACROLEINE.-

1) - Mise en évidence de la photoréticulation :

Les polyacroléines et polyméthacroléines étant conservées en solution en présence de N-phényl- β -naphtylamine pour assurer leur stabilisation, on les débarrasse de l'inhibiteur radicalaire par précipitation dans l'hexane. Les polymères sont filtrés à l'abri de l'air et séchés sous vide 24 heures, puis remis en solution dans différents solvants.

Ces solutions placées à l'obscurité et à basse température (de 0 à + 5°C) se conservent plusieurs mois, voire plusieurs années. Par irradiation des échantillons de polymères en solution, le contenu des tubes se gélifie entièrement et les polymères ainsi traités se sont avérés insolubles dans tous les solvants organiques essayés.

Bien que les solutions de polyacroléines présentent au voisinage du point de gel une thixotropie élevée, les courbes de gélation montrent généralement un point anguleux suffisamment net pour que la détermination du point de gel par la méthode de chute de billes demeure valable. Nous donnons figure 18,a et 18,b deux exemples de courbes. Sur la courbe de la figure 18,b on peut constater en outre que la réaction de réticulation cesse en l'absence d'illumination.

Le spectre infrarouge des polymères d'acroléine après insolat (fig.10,c) permet enfin de constater la disparition des pics correspondant aux fonctions vinyliques.

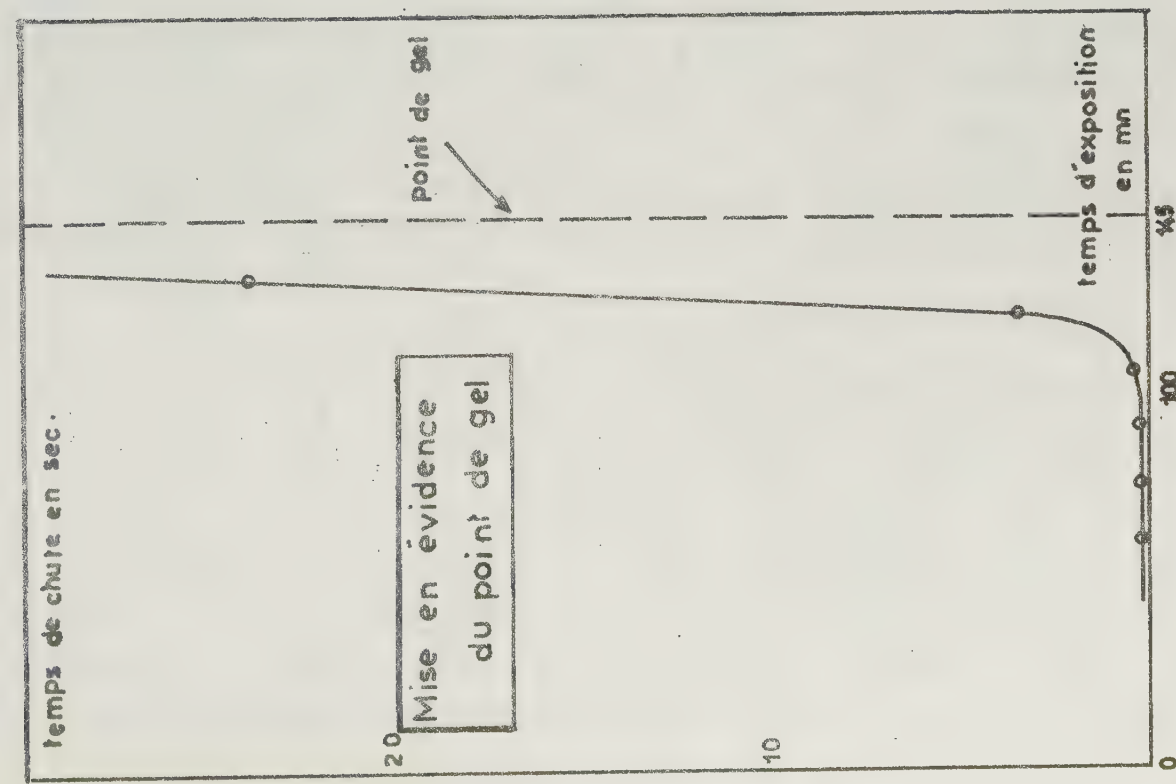


figure 18 a

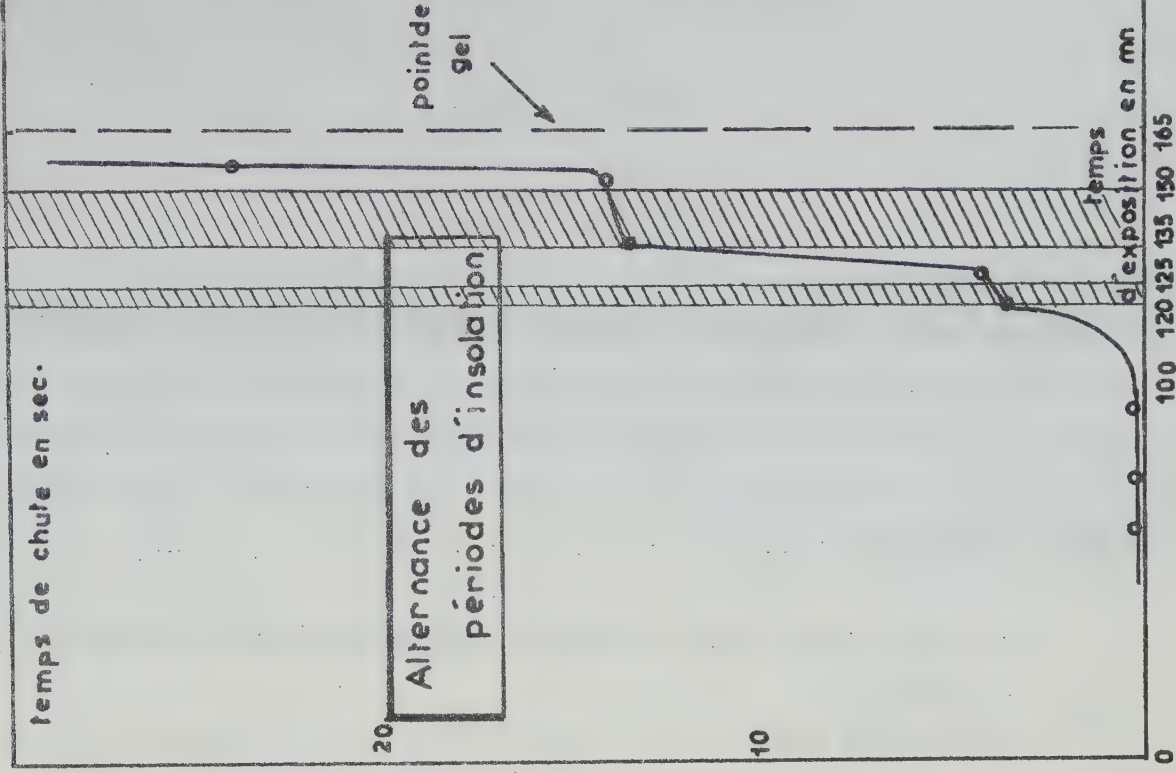


figure 18 b

2) - Essais de photoréticulation en présence de sensibilisateurs :

Dans les expériences qui suivent nous avons cherché à déterminer quelques uns des paramètres affectant la vitesse de photoréticulation en solution, puis à fixer un choix des sensibilisateurs les plus efficaces.

a) Photosensibilité comparée des différents polymères préparés :

Nous avons mesuré les temps d'exposition nécessaires pour parvenir au point de gel des différents polymères d'acroléine, préparés dans les conditions définies dans la deuxième partie, chapitre II, paragraphe I, 4. Les différentes polyacroléines, en solution à 10 % dans le tétrahydrofurane, et sensibilisées par l'acétophénone à 10 % en poids par rapport au polymère, ont été réticulées après les durées d'exposition suivantes :

T A B L E A U - XII

Catalyseur ayant amorcé la polymérisation	Temps d'exposition nécessaire pour parvenir au point de gel	
	UV moyen	proche (*) ^{UV}
naphtalène-sodium	145	245
diphénylméthane sodé.	345	565
dioxanion résultant de l'action de l'oxyde d'éthylène sur le naphtalène-sodium	500	
forme di-ionique du naphtalène-sodium isolée de la forme ion-radical par action du mercure.	450	

(*) filtre Wratten 18 A

Ces résultats sont difficilement comparables, les lots de polymères n'étant pas homogènes du point de vue des masses moléculaires. On a vu notamment qu'avec les deux derniers catalyseurs les taux de conversion sont nettement moins élevés.

Par la suite toutes les expériences ont été conduites à partir d'échantillons de polymères provenant chaque fois d'une même opération de polymérisation.

b) Influence de la quantité de catalyseur ayant amorcé la polymérisation.

Les polymérisations linéaires ayant été catalysées par du diphenylméthane sodé à différentes concentrations, et dans les conditions d'expérience précisées tableau XI, nous avons mesuré le temps de photoréticulation des polyacroléines obtenues (tableau XIII)

T A B L E A U - XIII

Catalyseur/ acroléine en moles %	0,33	0,50	0,66	1	1,33	2
Temps d'ex- position en mn pour par- venir au pt de gel	90	90	250	345	480	660

sensibilisateur : acétophénone à raison de 10 % en poids par rapport au polymère.

Il est intéressant de constater la croissance sensiblement linéaire du temps de photoréticulation, en fonction de la quantité de catalyseur ayant amorcé la polymérisation (figure 19) et donc en raison inverse de la masse moléculaire du polymère. Nous verrons au chapitre II que ce résultat peut s'intégrer dans une étude statistique de la photoréticulation des polyacroléines.

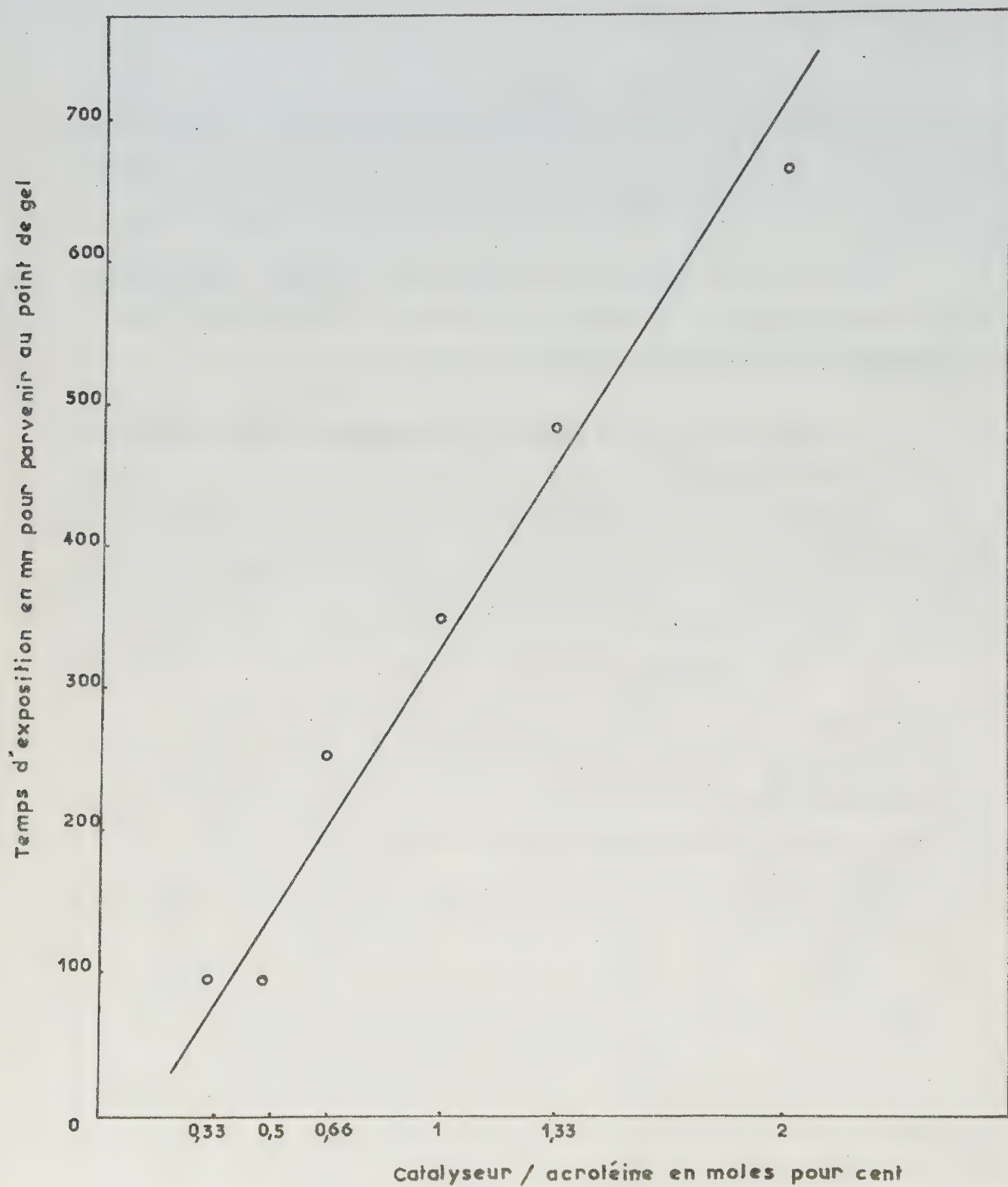


Fig. 19

c) Influence du solvant :

En fonction de différents solvants et plastifiants, nous avons obtenu, pour une polyacroléine linéaire, préparée en utilisant comme catalyseur le naphthalène-sodium à raison de 1 % par mole, les temps de photoréticulation rapportés dans le tableau XIV.

T A B L E A U - XIV

Sensibilisateur	Solvant	Coefficient d'extinction molaire du solvant à 254 m μ	Plastifiant (1:2 en pds par rapport au polymère)	Temps d'exposition en mn pour parvenir au point de
Acétophénone	THF	0,02	néant	145
	Toluène	160		1100
	DMF	3,2		4080
Benzaldéhyde	THF			120
	Toluène			1140
	DMF			4915
Acétophénone	THF		Butylcarbitol	405
			Cellosolve	555
			Polyéthylène-glycol-	660

Sensibilisateur : 10 % en poids par rapport au polymère.

Le tableau XIV montre qu'il n'y a apparemment pas de corrélation directe entre la vitesse de photoréticulation des polyacroléines et le coefficient d'extinction du solvant ou du plastifiant présent en solution. Encore faut-il remarquer que dans le cas du DMF la réaction a pu être perturbée par la photolyse du solvant lui-même (123).

d) Influence de la concentration en polymère.

Sur une polyacroléine, préparée à partir de naphthalène-sodium sur lequel on a fait réagir mole à mole de l'oxyde d'éthylène, nous avons mesuré, en fonction de la concentration $[P]$ du polymère en solution, le temps d'exposition nécessaire pour parvenir au point de gel.

$[P]$ en %	10	13,3	20	26,6	40
t en mn	500	210	195	270	450

Pour expliquer le minimum de la courbe de la figure 20 nous avons admis une expression de la vitesse de réticulation de la forme

$$-\frac{d(\text{vinyl})}{dt} = k_p \left(f \frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [S]^{1/2} [P]$$

où $[P]$ est la concentration en polymère initial,
 $[S]$ la concentration en sensibilisateur,
 f l'efficacité du sensibilisateur,

k_d , k_p et k_t les constantes des vitesses d'initiation, de propagation et de terminaison mises en jeu dans le processus de photoréticulation.

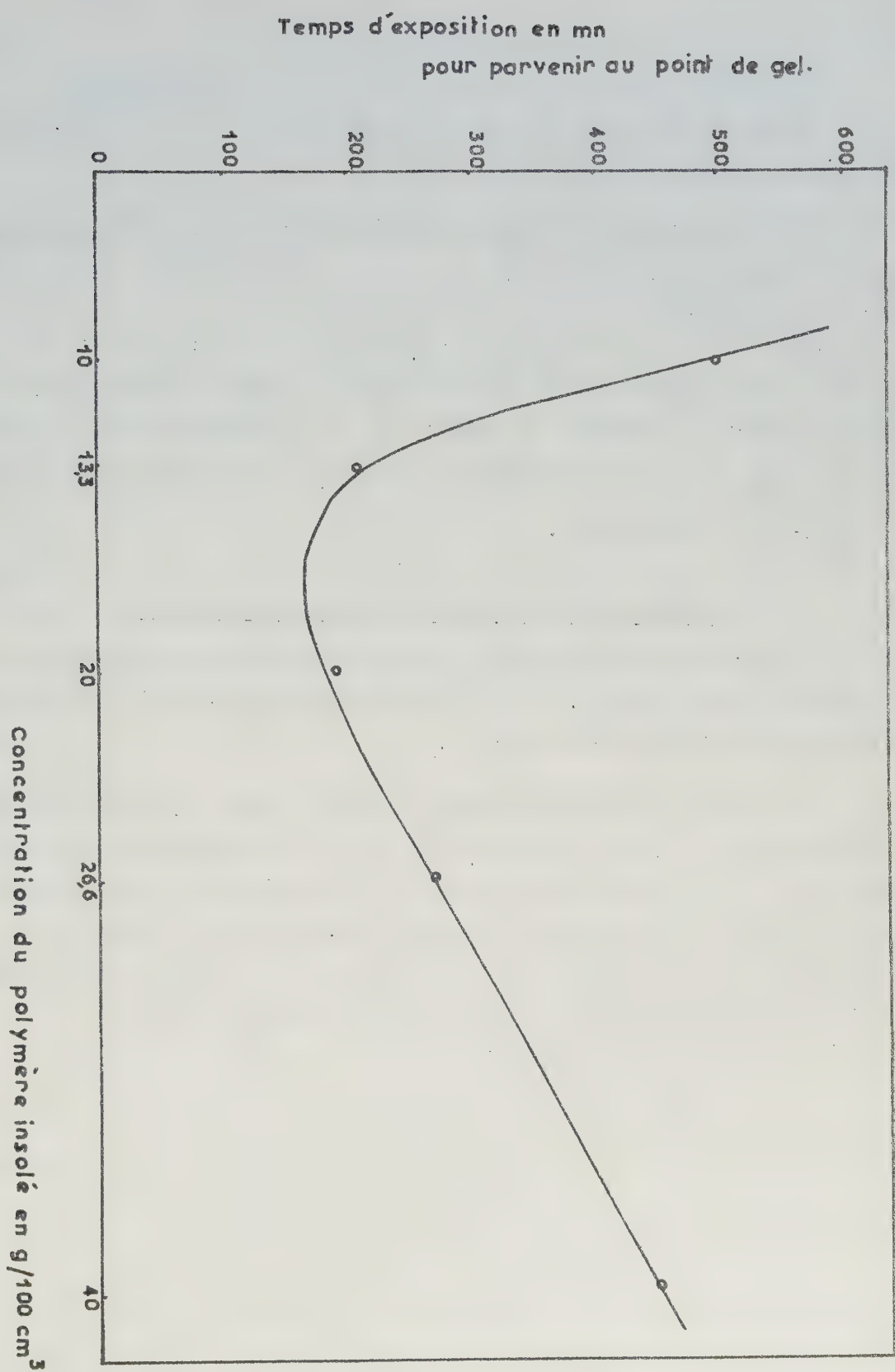


Fig. 20

Dans cette expression l'augmentation de $[P]$ tend à faire croître la vitesse de réticulation.

Par ailleurs la viscosité augmentant, k_p et k_t doivent diminuer corrélativement. En effet on peut admettre que l'accessibilité du sensibilisateur au polymère n'est pas perturbée du fait de l'augmentation de viscosité. Par contre l'accessibilité des polymères propagateurs de chaînes aux polymères porteurs de groupements vinyliques diminue, de même que la possibilité de terminaison par couplage de deux polymères portant des radicaux, en sorte que $k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2}$ diminue.

e) Influence de la nature du sensibilisateur.

Différentes substances organiques se sont avérées avoir un effet d'activation ou de retardation vis-à-vis de la réaction de photoréticulation décrite.

Prenant comme polymères initiaux deux échantillons de polyacroléines, l'une polymérisée par le diphénylméthane sodé à raison de 1 % par mole de monomère et l'autre par le naphthalène-sodium dans le même rapport molaire, nous avons observé les temps de photoréticulation suivants (tableaux XV et XVI), les polymères étant en solution à 10 % dans le tétrahydrofurane :

T A B L E A U - XV

Polyacroléine polymérisée par le naphthalène-sodium

Sensibilisateur	Sensibilisateur % en poids par rapport au polymère.	Solvant	Temps d'exposition en mn pour parvenir au point de gel		
			UV moyen	proche UV* 300 < λ < 400 m μ	visible $\lambda = 436 \text{ m}\mu$
Néant	Néant	THF	1390	3370	pas de gélation
Benzaldéhyde	10%	"	120	220	"
Acétophénone	"	"	145	245	"
Benzophénone	"	"	365	645	
Ald. anisique	"	"	450		
Benzoïne	"	"	700		
PTB	"	"	750		
Biacétyl	"	"	845		
Acide anthra- quinone 2-6 sulfonique.	"	"	1440		
β -naphtol	"	"	2000		
Azobisisobuty- ronitrile	"	"	2000		
Cétone de Michler	"	"	pas de gélation		
p.nitraniline	"	"	"		
m.dinitroben- zène	"	"	"		
p.nitrophénol	"	"	"		

*filtre Wratten 18 A

T A B L E A U - XVI

Polyacroléine polymérisée par le diphenylméthane sodé

Sensibilisateur	Sensibilisateur % en poids par rapport au polymère.	Solvant	Temps d'exposition en mn pour parvenir au point de gel UV moyen
Néant	néant	THF	1440
Benzaldéhyde	10%	"	300
Acétophénone	"	"	345
Benzophénone	"	"	465
Ald. anisique	"	"	645
Téréphtalaldé- hyde	"	"	545
Benzoïne	"	"	1080
Biacétyl	"	"	1230
PTB	"	"	2280
Benzile	"	"	> 3600
Azobisisobuty- ronitrile	"	"	> 3600
Cétone de Michler	"	"	pas de gélotion
p.nitraniline	"	"	"
m.dinitrobenzène	"	"	"
p.nitrophénol	"	"	"

On remarquera que dans les deux tableaux précédents l'influence sensibilisatrice est pratiquement nulle à partir du biacétyle. Au delà on observe un retard ou même une inhibition totale, vraisemblablement par formation de radicaux plus stables.

De même pour une polyméthacroléine polymérisée par la pipéridine à 1 %, les temps de photoréticulation en solution dans le tétrahydrofurane sont les suivants en fonction de différents sensibilisateurs :

T A B L E A U - XVII

Sensibilisateur	Sensibilisateur % en poids par rapport au polymère.	Solvant	Temps d'exposition en m pour parvenir au point de gel.	
			UV moyen	proche UV
Néant	néant	THF	3320	pas de gélation
Benzaldéhyde	10%	"	440	
Acétophénone	"	"	520	
Benzoïne	"	"	1700	
m.dinitro- benzène	"	"	pas de gélation	

Nous discuterons au chapitre II de l'efficacité relative de chacun de ces composés et proposerons une interprétation des différents mécanismes de sensibilisation de la photoréticulation des polyacroléines.

f) Influence de la concentration du sensibilisateur.

Pour un même sensibilisateur (acétophénone) nous avons mesuré en fonction du poids de sensibilisateur S rapporté au poids de polyacroléine, le temps t nécessaire pour parvenir au point de gel.

[S] en %	0	1,66	3,83	5	6,66	8,34	10	11,7	13,
t en mn	1390	330	240	190	160	150	145	140	14

Quand on trace la courbe $\log t = f(\log S)$ il apparaît que la vitesse de réticulation tout au moins jusqu'à 8 % de catalyseur est sensiblement linéaire en fonction de $S^{1/2}$ (figure 21). Ce résultat est à rapprocher des résultats déjà obtenus par TOPPET, DELZENNE et SMETS (124) pour la vitesse de photopolymérisation de l'acrylamide et en accord avec le caractère radicalaire de la réaction.

Un mécanisme de sensibilisation optique expliquerait assez bien la valeur limite de la photosensibilité observée au delà. En effet dans ce cas TSUDA (125) a montré que la photosensibilité pouvait se mettre sous la forme :

$$\phi = k_1 (1 - e^{-k_2 [S]}) + k_3$$

expression dans laquelle :

[S] est la concentration en sensibilisateur,

k_2 le coefficient d'absorption du sensibilisateur pour le domaine entier de longueurs d'onde provoquant la réticulation,

k_3 la photosensibilité du polymère en l'absence de sensibilisateur,

k_1 la photosensibilité maxima.

Cette dernière valeur serait atteinte lorsque tous les groupements photoréticulables seraient en contact avec des molécules de sensibilisateur.

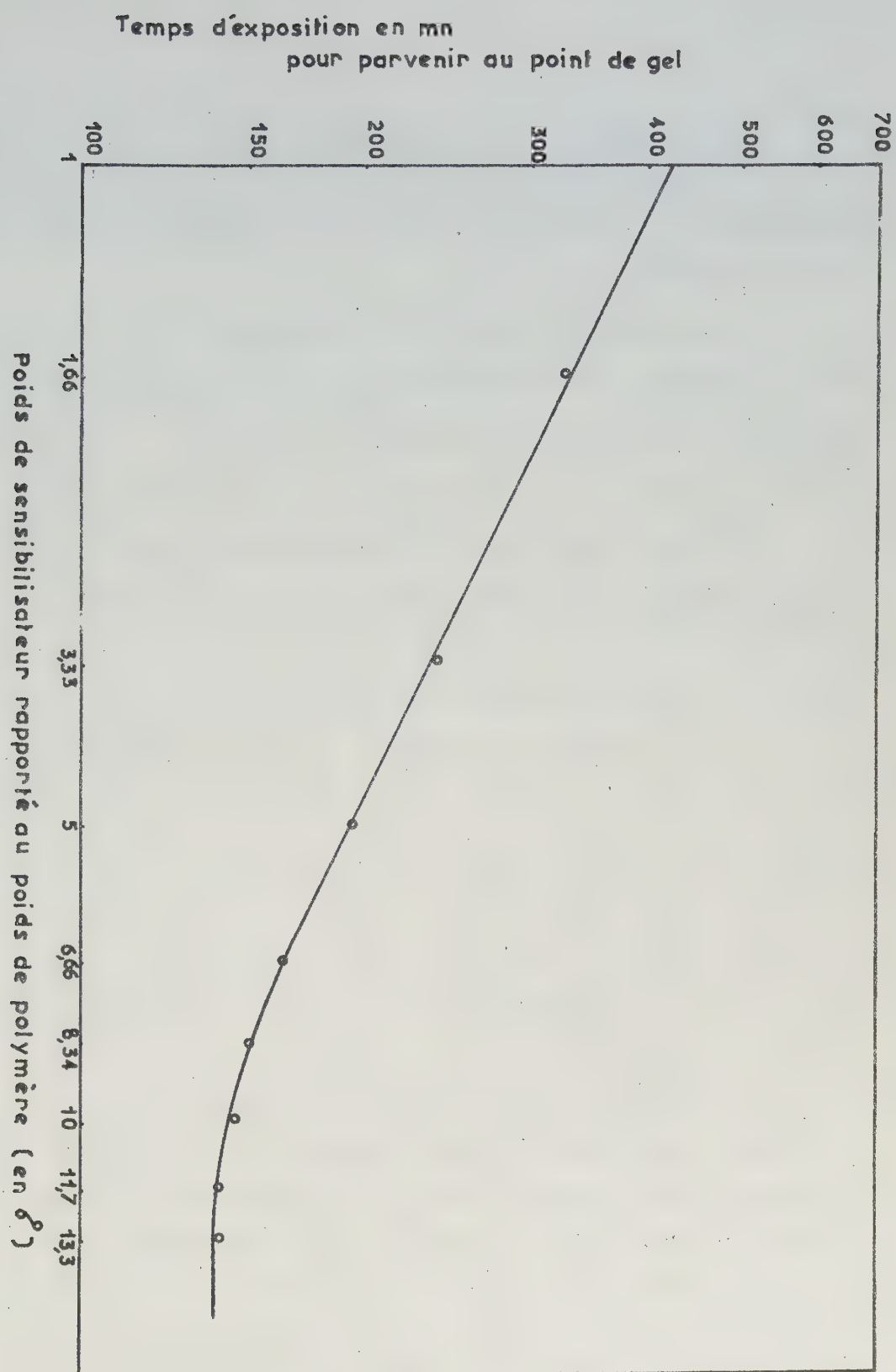


Fig. 21

g) Influence de la longueur d'onde :

On remarquera tableau XV que la réticulation induite photochimiquement n'a lieu qu'aux courtes longueurs d'onde avec les sensibilisateurs précités.

Toutefois en utilisant un système colorant-réducteur faible (rose Bengale - acide ascorbique), tel qu'il est préconisé par G. OSTER (6) pour la polymérisation de monomères vinyliques, il a été possible de provoquer l'insolubilisation, par exposition à la lumière visible, de polyacroléines étendues en couches minces.

Par ailleurs pour une polyacroléine, préparée à partir de diphénylméthane sodé, nous avons comparé les temps de gélation en opérant simultanément dans des cellules de quartz et de pyrex.

Sensibilisateur	Rapport des temps de gélation dans le pyrex et dans le quartz
Néant	0,51
Benzaldéhyde	1
Acétophénone	1
Benzophénone	1
Téréphtalaldéhyde.	0,87
P T B	0,80

On peut constater que l'absorption du pyrex ne joue pas pour la plupart des composés carbonylés, alors que l'effet est particulièrement marqué en l'absence de sensibilisateur. Il y a donc lieu de penser que, outre leur action chimique, les sensibilisateurs précédents étalent le domaine de longueurs d'onde utiles dans l'UV proche. Nous avons vérifié cette hypothèse par l'utilisation de filtres à bandes passantes suffisamment étroites et couvrant sensi-

blement tout le spectre d'émission de la lampe utilisée. Pour pouvoir comparer utilement les temps de gélation nous avons mesuré le rapport des intensités lumineuses traversant les cellules d'expérience dans chaque cas.

T A B L E A U - XVIII

Raies du mercure	254	265	280	302	313	334	366	391	405/408	486
Référence des filtres	Néant			Schott UG ₅		Schott UG ₆		Schott BG ₁₂		Wratten 50
$\lambda_{\max}$ (m μ)				330		355		400		460
temps de gélation en l'absence de sensibilisateur.	1440			2090		pas de gélation		pas de gélation		pas de gélation
temps de gélation t en sensibilisant par de l'acétophénone à raison de 10 % en pds	345			380		790		1410		pas de gélation
intensité lumineuse relative I' (réaction à l'oxalate d'am. + chl. mercurique).	1			0,95		0,52		0,89		0,55
I't	345			360		410		1250		pas de gélation

On peut donc considérer qu'avec l'acétophénone le domaine de longueurs d'onde utilisables s'étend jusqu'à 400 m μ avec un rendement de la réaction pratiquement constant entre 254 m μ et 330 m μ , très rapidement décroissant au delà. On peut en déduire un mécanisme d'action des sensibilisateurs carbonylés vis-à-vis de la réaction de réticulation des polyacroléines, que nous exposerons chapitre II. Nous envisagerons de même alors le mécanisme de sensibilisation par les colorants.

II - COPOLYMERES SUBSTITUES de POLYDIPHENYLPROPENE.-

Les résultats obtenus sans être négatifs ont été assez décevants. Il semble que l'absorption par le polymère-tronc soit la principale cause de ce demi-insuccès. Les facteurs défavorables seront plus particulièrement discutés au chapitre II.

1) - Mise en évidence de l'insolubilisation :

Nous avons généralement observé au cours de l'insolation la formation d'insolubles, mais celle-ci conduit rarement à une gélification totale. Il y a donc une réticulation au moins partielle des polymères, mais la mauvaise solubilité de l'ensemble de la molécule semble provoquer la précipitation avant même qu'un réseau infini ne soit formé. Le fait que l'addition de monomères vinyliques favorise la réticulation est en faveur de cette hypothèse.

Nous avons déterminé au bout de 24 heures le pourcentage d'insolubilisation par filtration, séchage et pesée de la fraction de polymère insoluble. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux des paragraphes 2. à 6.

2) Taux d'insolubilisation au bout de 24 heures en fonction de la nature du sensibilisateur :

T A B L E A U - XIX

Polymère	Sensibilisateur	% d'insolubilisation
Copolymère de polydiphénylallylpropène	Persulfate d'ammonium	néant
	Benzoïne	1 %
	Bz ₂ O ₂	1 %
	Azobisisobutyronitrile	3 %
	PTB	5 %
Copolymère de polydiphénylcinnamoylpropène	Azobisisobutyronitrile	néant
	Bz ₂ O ₂	"
	Benzoïne	1 %
	p.dinitrobenzène	6 %

Solvant : benzène ; concentration du polymère : 10 %

concentration du sensibilisateur : 1 %

3) - Taux d'insolubilisation au bout de 24 heures en fonction de la concentration en sensibilisateur.

T A B L E A U - XX

Polymère	Sensibilisateur	Concentration du sensibilisateur	% d'insolubilisation
Copolymère de polydiphénylallylpropène.	Bz ₂ O ₂	0,1 % 3 % 5 %	néant 2 % 4 %
Copolymère de polydiphénylcinnamoylpropène.	p.dinitro-benzène.	0,33% 1 % 3 %	minime 6 % 6 %

Solvant : benzène ; concentration du polymère : 10 %

4) - Taux d'insolubilisation au bout de 24 heures en fonction de la nature du solvant.

T A B L E A U - XXI

Polymère	Solvant	Sensibilisateur	% d'insolubilisation
Copolymère de polydiphénylallylpropène.	C ₆ H ₆ CCl ₄	Bz ₂ O ₂	2 %
Copolymère de polydiphénylcinnamoylpropène.	C ₆ H ₆ DMF	p.dinitro-benzène.	6 % 1 %

Concentration du polymère : 10 % ; du sensibilisateur : 1 %.

5) - Influence de l'addition de monomères éthyléniques.

T A B L E A U - XXII

Polymère	Solvant	concentration du polymère	co.monomère (% polymère)	taux d'insolubilisation
Copolymère de polydiphényl- allylpropène.	C_6H_6 Styrène	10 % - 75 %	méthacrylate de méthyle(3:1) styrène styrène	2 % 6 % réticulation

Sensibilisateur : Bz_2O_2 à 1 %

6) - Taux d'insolubilisation au bout de 24 heures en fonction
de la concentration en polymère.

T A B L E A U - XXIII

Polymère	Concentration du polymère	taux d'insolubilisation
Copolymère de polydiphényl- cinnamoylpro- pène.	5 % 7 % 8 % 12 %	minime 4 % 6 % 10 %

Solvant : C_6H_6

Sensibilisateur : p.dinitrobenzène à 1 %

-Nous discuterons l'ensemble de ces résultats dans le Chapitre II.

III- COPOLYMERES GREFFES D'ACROLEINE sur le POLYDIPHENYLPROPENE.

Nous avons soumis les copolymères greffés d'acroléine sur le polydiphénylpropène aux mêmes expériences de photoréticulation que leurs homologues linéaires. Les temps nécessaires pour parvenir à la gélation, dans les mêmes conditions d'exposition, sont rapportés dans le tableau ci-après.

T A B L E A U - XXIV

Copolymère PDP - polyacroléine (1 : 15)

Sensibilisateur	Solvant	Temps d'exposition en mn pour parvenir au point de gel.
Acétophénone	THF	820
Benzoïne	"	2860
Benzaldéhyde	"	microgélation
p.diméthyl-aminobenzal-déhyde	"	pas de gélation
PTB	"	4420
β -naphtol	"	6200
p.nitraniline	"	pas de gélation
Acétophénone	toluène	microgélation

Sensibilisateur : 10 % en poids par rapport au polymère .

De même qu'avec les polyacroléines linéaires, nous avons pu par exposition en couches minces obtenir des images photographiques, qui ont été révélées par dissolution des plages non exposées dans le solvant ayant servi à étendre le polymère.

L'aptitude moins marquée à la photoréticulation que celle des polyacroléines linéaires sera discutée dans le prochain chapitre au paragraphe III.

C H A P I T R E - I I

DISCUSSION des RESULTATS PRECEDENTS

Nous avons établi dans le chapitre précédent que les polymères linéaires d'acroléine et de méthacroléine donnaient facilement une réaction de réticulation par insolation dans l'ultraviolet. Les polymères substitués ou greffés de polydiphénylpropène sont apparus comme beaucoup moins aptes à l'insolubilisation. Nous nous proposons dans ce chapitre de discuter plus en détail les résultats obtenus.

1 - CHOIX des SENSIBILISATEURS.

On sait qu'un sensibilisateur a pour effet soit d'étaler le domaine de longueurs d'onde utiles lors d'une réaction photochimique (sensibilisation optique), soit d'accroître l'utilisation de l'énergie absorbée à la longueur d'onde propre à cette réaction (sensibilisation chimique).

Parmi les composés organiques utilisés en photoréticulation et mettant en jeu un mécanisme de sensibilisation optique on trouve fréquemment la cétone de MICHLER ou tétraméthylldiaminobenzophénone (33) (34) (36) (126) (127), la 2-chloroanthraquinone (33) (128), la 1-2 benzanthraquinone (129) et différents composés nitroarylés : o-nitrofluorène, p.nitraniline, p.nitronaphtylamine (130) : p.dinitrobenzène (37), etc...

Ces composés ont été proposés plus particulièrement pour la réticulation des polyvinylcinnamates, notamment par TSUDA (130) et YOSHINAGA (131).

Le fait que l'insolubilisation du copolymère de polydiphényl-3,3-cinnamoyl-3-propène-1 soit affectée davantage par le p.dinitrobenzène que par la benzoïne semble donc trouver son origine dans un mécanisme de sensibilisation optique, conduisant à un pontage par liaisons truxiniques ou truxilliques (cf. fig.3,a et b).

De même l'absence de sensibilisation de la photoréticulation des polyacroléines par la cétone de MICHLER écarte la possibilité d'insolubilisation par formation exclusive de ponts cyclobutaniques comme dans les polyvinylcinnamates. Il faut donc admettre la formation de véritables chaînes transversales, liant entre elle les chaînes principales par des ponts méthyléniques. Une réaction de ce genre est particulièrement intéressante car on peut en attendre un rendement quantique plus élevé que celui d'une réticulation par simple couplage.

Nous avons vu que ce sont les sensibilisateurs carbonylés qui se sont avérés les plus efficaces vis-à-vis des polyacroléines. Dans ce cas le mécanisme le plus probable est celui de l'amorçage par les radicaux issus de la photolyse du sensibilisateur.

La liste des substances susceptibles d'être dissociées photochimiquement, et utilisées comme sensibilisateurs chimiques de photoréticulation est relativement longue. Elle comprend des composés carbonylés - acétaldéhyde, benzaldéhyde, benzophénone, benzanthrone (132), benzile, acétophénone, désoxybenzoïne, 4,4'-diméthylbenzophénone (133) - et aussi des peroxydes, tel que le peroxyde de tertio-butyle, et des composés azotés, parmi lesquels principalement des dérivés du thiazol (134), des diazoïques et des diarylazides (135). Certains colorants ont de même été utilisés avec succès, notamment par KOIZUMI (5), OSTER (5) (5) (6) et SHEPP (7) (8),

pour provoquer la polymérisation à la lumière visible de monomères vinyliques. Il n'existe toutefois pas d'exemple d'application à la photoréticulation de polymères préformés.

Parmi ces composés, les plus actifs, vis-à-vis de la réaction de photoréticulation des polyacroléines, ont généralement des coefficients d'extinction molaire élevés à la longueur d'onde de 254 m μ .

Sensibilisateur	Coefficient d'extinction molaire ($\times 10^{-4}$) à 254m μ
Benzaldéhyde	1,30
Acétophénone	1,02
Benzophénone	1,75
Benzoïne	1,42

Cependant le sensibilisateur le plus absorbant n'est pas celui qui donne la plus grande vitesse de réticulation. De même un coefficient d'extinction élevé n'assure pas que la substance pourra servir de sensibilisateur vis-à-vis de la réaction précédente.

On sait que l'aldéhyde benzoïque est prédissoeciée vers 250 m μ quant aux autres composés carbonylés ils présentent un maximum d'absorption se situant entre 260 et 280 m μ , qui s'atténue au cours de l'irradiation en même temps qu'augmente l'intensité du pic à 235 m μ . Nous donnons figures 22 et 23 le spectre UV de l'acétophénone ainsi que celui d'une polyacroléine linéaire, en solution dans le tétrahydrofuranne, avant insolation. On peut voir que les polyacroléines préparées par voie anionique absorbent entre 210 et 280 m μ .

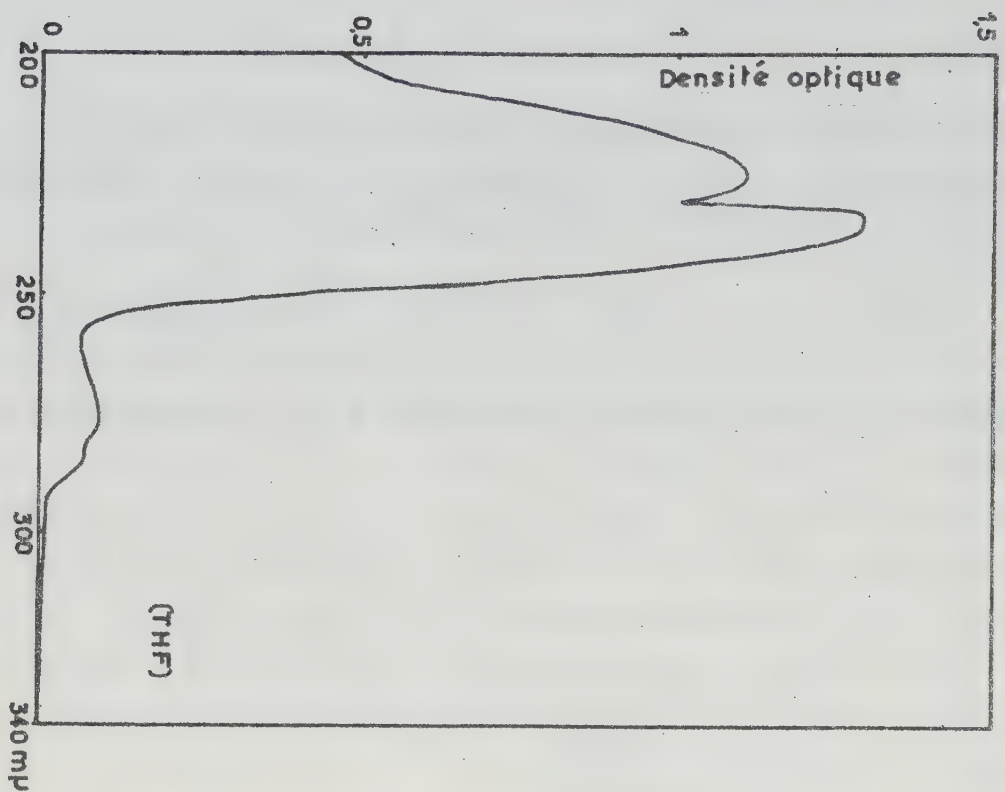


fig. 22 - Spectre UV acétophénone

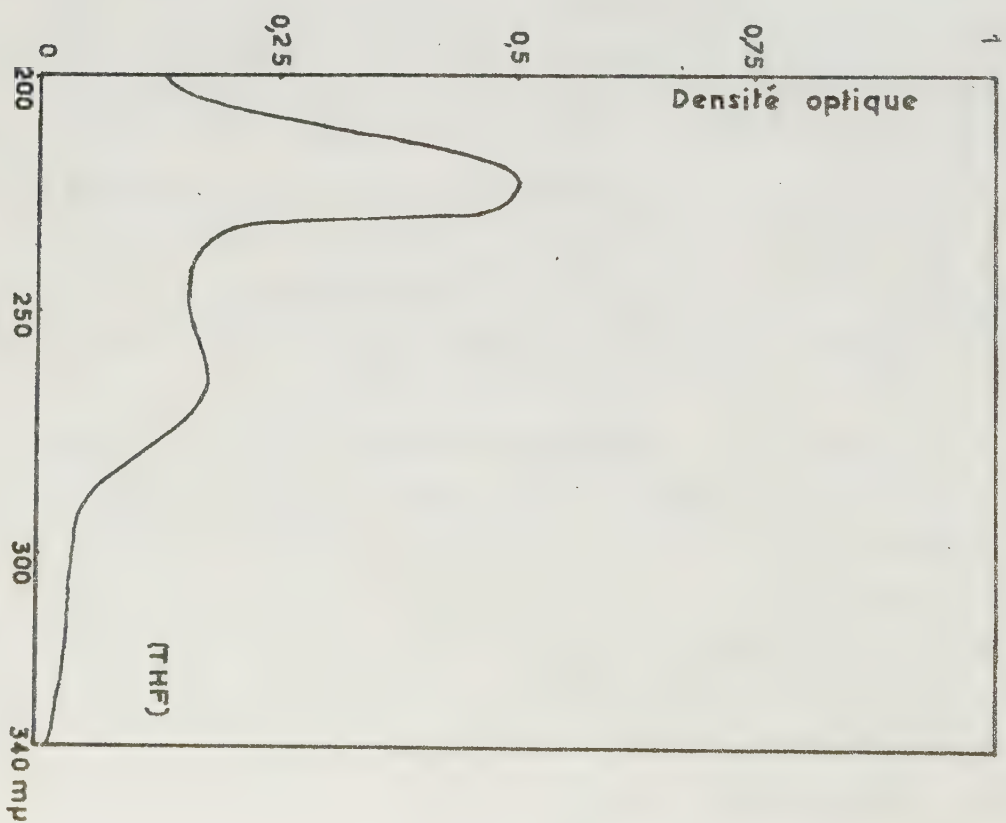
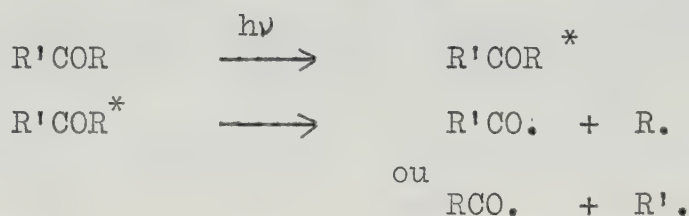


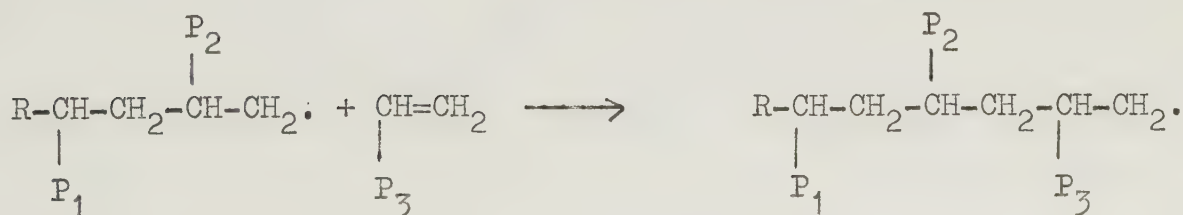
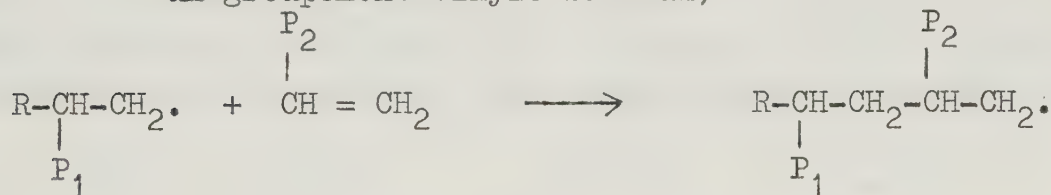
fig. 23 - Spectre UV polyacroléine

avec deux bandes principales à 235 et 265 m μ , donc dans un domaine de longueurs d'onde correspondant à la photolyse des composés carbonylés précités. Il y a donc lieu de penser que les sensibilisateurs de ce type ont pour effet principal d'augmenter l'énergie absorbée à la longueur d'onde propre à la réticulation. Nous avons vu toutefois (chapitre I, paragraphes II, 7 et 8) qu'ils sont également susceptibles d'étaler le domaine de longueurs d'onde utiles dans l'UV proche.

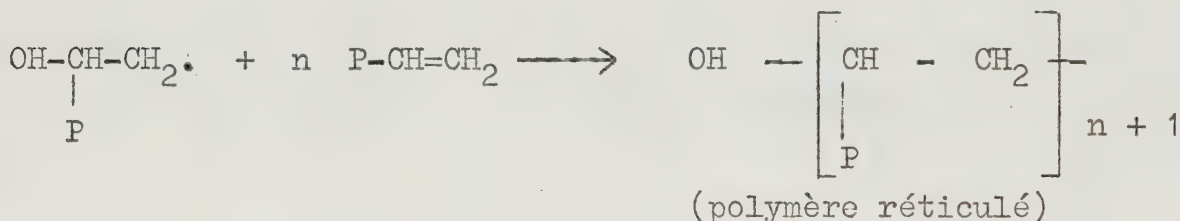
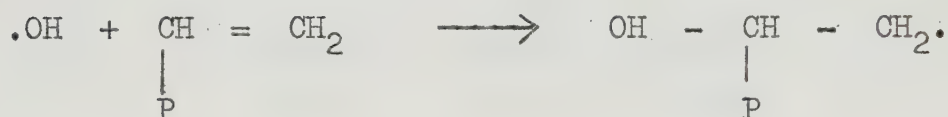
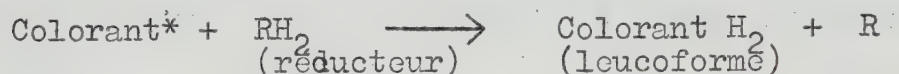
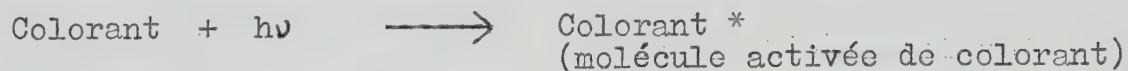
Les considérations précédentes conduisent à envisager le mécanisme suivant de sensibilisation par les composés carbonylés :



(chaîne macromoléculaire ayant un groupement vinyle latéral)



En présence de colorant et à la lumière visible, les réactions les plus probables sont de même :



Il est possible enfin que la photoréticulation non sensibilisée soit amorcée par les produits de photolyse des groupements aldéhydiques présents dans la chaîne des polyacroléines elles-mêmes.

Nous remercions le professeur G. DELZENNE, chargé de Recherches au Centre des Hauts Polymères de l'Université de Louvain, pour avoir attiré notre attention sur l'interprétation de l'absence de sensibilisation de la réticulation des polyacroléines par la cétone de MICHLER.

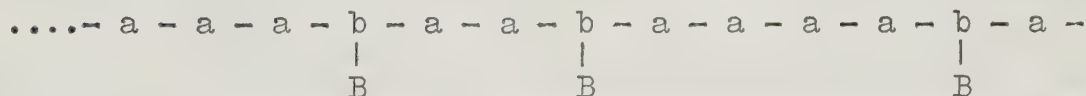
II - ETUDE STATISTIQUE de la PHOTORETICULATION.-

En complément à notre recherche de sensibilisateurs il est apparu intéressant d'avancer quelques éléments pouvant être utiles à une étude plus approfondie de la photoréticulation des polyacroléine. Nous avons notamment cherché à donner une interprétation statistique du phénomène.

Les seules études statistiques de photoréticulation rapportées dans la littérature ont trait au polyvinylcinnamate. TSUDA (125) notamment a établi que la photosensibilité de ce dernier était proportionnelle au carré de la concentration en groupements photosensibles et à la masse moléculaire du polymère insolé.

Dans le cas des polymères et copolymères d'acroléine, le traitement mathématique est forcément différent, la réticulation se faisant par addition éthylénique des groupements photosensibles.

Soit un polymère photoréticulable de formule globale :



Désignons par $[B]$ la concentration en éléments photosensibles dans ce polymère et soit x le degré de polymérisation du polymère supposé non dispersé.

Au cours de l'insolation des ponts s'établissent entre chaînes par polymérisation des liaisons doubles vinyliques. Ces ponts forment des chaînes transversales reliant les chaînes principales ; il y a autant de ponts que d'éléments photosensibles engagés dans la réaction.

Nous admettrons avec CHARLESBY (136) (137) que le nombre de ponts par molécule, Δy , nécessaires pour insolubiliser un polymère est une constante, indépendante en particulier du poids moléculaire M . Dès lors nous pouvons déterminer les relations mathématiques reliant la photosensibilité ϕ à $[B]$ et à M .

Appliquant le schéma cinétique de FLORY à la vitesse de formation des chaînes transversales, on a :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_p \left(f \frac{k_d}{k_t} [S] \right)^{1/2} [P] [B] \quad (1)$$

k_d , k_p et k_t étant les constantes des vitesses d'initiation, de propagation et de terminaison des chaînes transversales.

et $[P]$ désignant la concentration du polymère en solution, supposée constante.

Dans l'expression (1) $k_d [S]$ peut être remplacé par l'intensité lumineuse absorbée, le facteur f étant alors interprété comme le rendement quantique de l'amorçage des chaînes transversales.

La radiation étant absorbée par les groupements photosensibles du polymère, l'intensité absorbée est proportionnelle au produit de l'intensité incidente I_0 et de la concentration en éléments photosensibles.

$$I_{abs} = \epsilon I_0 [P] [B] \quad (2)$$

ϵ étant le coefficient d'extinction molaire du polymère.

L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_p \left(\frac{f \epsilon I_0}{k_t} \right)^{1/2} [P]^{3/2} [B]^{3/2} \quad (3)$$

L'énergie lumineuse émise est proportionnelle à I_0 :

$$dE = I_0 dt \quad (4)$$

Des équations (3) et (4) on déduit :

$$-\frac{d[B]}{dE} = k_p \left(\frac{f \epsilon}{k_t} \right)^{1/2} I_0^{-1/2} [P]^{3/2} [B]^{3/2}$$

soit encore, puisque I_0 et $[P]$ sont constants

$$-\frac{d[B]}{dE} = k'_1 [B]^{3/2} \quad (5)$$

avec

$$k'_1 = k_p \left(\frac{f \epsilon}{k_t} \right)^{1/2} I_0^{-1/2} [P]^{3/2}$$

Par intégration de l'équation (5) on aboutit à :

$$E = \frac{2 [B]^{1/2}}{k'_1} + k'_2$$

ou encore pour $k'_3 = \frac{2}{k'_1}$

$$E = k'_3 [B]^{-1/2} \quad (6)$$

Au point de gel le nombre de ponts créés par molécule est Δy . Il est égal au nombre de groupements photosensibles engagés dans le réseau. D'après l'équation (6), l'énergie incidente requise ΔE pour parvenir au point de gel est :

$$\Delta E = k'_3 \left[\left([B] - \frac{\Delta y}{x} \right)^{-1/2} - [B]^{-1/2} \right]$$

$[B] - \frac{\Delta y}{x}$ étant la concentration en éléments photosensibles dans le polymère au point de gel.

L'expression précédente peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = k'_3 x^{1/2} \left[\frac{(x [B])^{1/2} - (x [B] - \Delta y)^{1/2}}{(x [B] - \Delta y)^{1/2} (x [B])^{1/2}} \right]$$

Or habituellement $x [B]$ nombre total de groupements photosensibles est beaucoup plus grand que Δy . L'équation précédente est donc équivalente à :

$$\Delta E = k'_3 x^{1/2} \left[\frac{(x [B])^{1/2} - (x [B] - \Delta y)^{1/2}}{x [B]} \right]$$

d'où l'on déduit :

$$\Delta E = \frac{k'_3}{2x} \frac{\Delta y}{[B]^{3/2}}$$

x étant constant, on peut écrire :

$$\Delta E = k'_4 \frac{\Delta y}{[B]^{3/2}}, \quad \text{avec } k'_4 = \frac{k'_3}{2x}$$

Si en accord avec CHARLESBY Δy est une constante par molécule, on a :

$$\Delta E = \frac{k'_5}{[B]^{3/2}}$$

d'où l'on déduit finalement ϕ :

$$\phi = k'_6 [B]^{3/2}$$

La photosensibilité d'un polymère, dont la réticulation est provoquée par l'addition éthylénique des groupements photosensibles varie donc avec la puissance 3/2 de la concentration de ceux-ci.

Par ailleurs le calcul de TSUDA reliant la photosensibilité à la masse moléculaire reste valable dans le cas d'une réticulation par addition éthylénique des motifs photosensibles.

D'où

$$\phi = k'_7 [B]^{3/2} M$$

Certains résultats expérimentaux établis dans le chapitre précédent peuvent apparaître comme une première approximation des résultats que l'on peut déduire de cette étude.

Si ρ désigne en effet le rapport molaire $\frac{\text{catalyseur}}{\text{acroléine}}$ ayant présidé à la polymérisation et k la proportion d'éléments

- $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$ - dans le polymère :

on aura :

$$\phi = k'_7 \frac{(1 - k)^{3/2}}{\rho}$$

ou avec les hypothèses faites dans la 2ème partie, chapitre III.

$$\phi = \frac{k'_7}{\rho} (1 - k_1^{1/\rho})^{3/2}$$

Or $k_1^{1/\rho}$ est généralement petit devant 1 pour toute valeur de ρ

D'où

$$\phi \neq \frac{k'_7}{\rho}$$

et $t = K' \rho$ ce qui est en accord avec la courbe expérimentale obtenue (figure 21).

A cet égard il serait intéressant de fractionner une polyacroléine et de faire varier le taux de fonctions vinyle de chaque fraction par hydrogénation, pour en étudier la photosensibilité.

III - EXPLICATION des RESULTATS OBTENUS avec les COPOLYMERES SUBSTITUES et GREFFES de POLYDIPHENYLPROPENE.

Les expériences du chapitre précédent montrent les propriétés photosensibles médiocres des polymères substitués et greffés de polydiphénylpropène. Nous nous devons d'en déterminer les raisons et nous avons avancé successivement diverses hypothèses :

1) Dégradation du polymère :

La méthode de synthèse utilisée appelle plusieurs remarques. En particulier elle met en oeuvre la métallation des polymères qui s'accompagne d'une dégradation des longueurs de chaînes macromoléculaires. Ainsi le degré de polymérisation moyen du copolymère

chlorure de polyvinyle - polydiphénylpropène était de 800 avant métallation et seulement de 450 après celle-ci. Cette dégradation est préjudiciable à la photosensibilité des résines préparées, comme le prouve l'étude faite par TSUDA (125). Nous ne pensons pas toutefois que cette cause soit déterminante. En effet le degré de polymérisation des polyvinylcinnamates, couramment employés comme résines photosensibles n'excède pas 1500. En outre il suffit théoriquement de deux groupes réticulables par molécule pour assurer la formation d'un réseau infini du moins dans les conditions les plus favorables : or ici nous dépassons de loin ce nombre. (cf. 1ère partie, chapitre III).

2) - Incidence du taux de substitution :

Malgré le fait que les carbones tertiaires soient généralement plus faciles à substituer que les carbones secondaires, les taux de substitution obtenus par notre procédé de préparation sont faibles 7 à 10 % dans le cas du copolymère de polydiphényl-3,3-allyl-3-propène et 3,5 % dans celui du copolymère de polydiphényl-3,3-cinnamoyl-3-propène. Or nous savons (paragraphe précédent) que la photosensibilité varie avec le carré ou la puissance $3/2$ de la concentration en groupements photoréticulables. On pouvait donc s'attendre à une rapidité médiocre des résines préparées. Toutefois le nombre de groupements photosensibles par chaîne de polymère - environ 40 et 17 respectivement - reste suffisant pour permettre la réticulation du polymère et n'explique pas les taux d'insolubilisation fort faibles obtenus.

3) - L'absorption par le copolymère lui-même : a enfin été étudiée. Pour vérifier que c'est cette dernière hypothèse qu'il faut retenir nous avons effectué l'expérience suivante :

EXPERIENCE :

Elle nécessite un polymère aisément photoréticulable. Nous avons eu recours à un polymère d'acroléine, tel que nous l'avons préparé dans la deuxième partie de notre travail, et dont nous avons précisément mis en évidence les propriétés photosensibles.

Une solution de polyacroléine, préparée dans ces conditions, étant exposée à une source de rayons ultraviolets, on interpose entre la source et celle-ci une solution à 10 % dans le tétrahydrofurane du copolymère chlorure de polyvinyle - polydiphénylpropène (figure 24). Au bout de 48 heures la solution de polyacroléine est toujours fluide. Par contre une solution témoin, mais sur le trajet de laquelle on avait interposé du tétrahydrofurane pur est entièrement gélifiée. De plus on a constaté que la viscosité de la solution de copolymère chlorure de polyvinyle - polydiphénylpropène avait augmenté après insolation, et qu'il s'était formé une légère fraction insoluble (0,5 à 1 %). Le copolymère chlorure de polyvinyle - polydiphénylpropène absorbe donc dans un domaine de longueurs d'onde correspondant à l'énergie d'activation des liaisons doubles des polyacroléines linéaires. Or dans les copolymères substitués, tels que nous les avons préparés, il reste de très nombreux motifs structuraux chlorure de polyvinyle et polydiphénylpropène. Il y a donc lieu de penser que l'absorption de ces éléments retarde ou même inhibe la réticulation des polymères substitués lors de leur exposition aux U.V. Pour connaître les causes de l'absorption du copolymère polydiphénylpropène - chlorure de polyvinyle nous avons effectué les spectres UV de ce copolymère avant et après insolation, ainsi que celui du chlorure de polyvinyle homopolymère non insolé. Ces spectres (figure 25) ont été réalisés en solution dans le tétrahydrofurane au moyen d'un spectrophotomètre BECKMAN (DE) équipé de cuves de 1 cm.

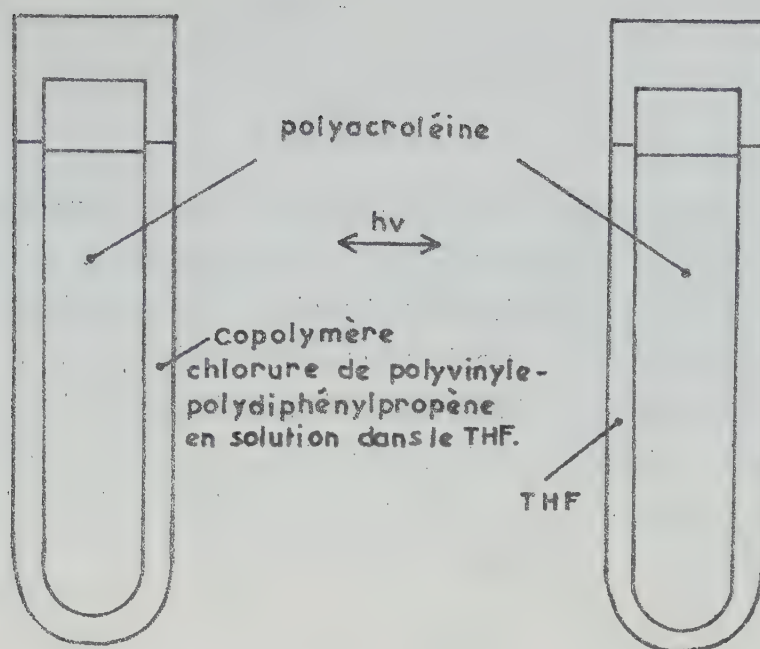


Fig. 24

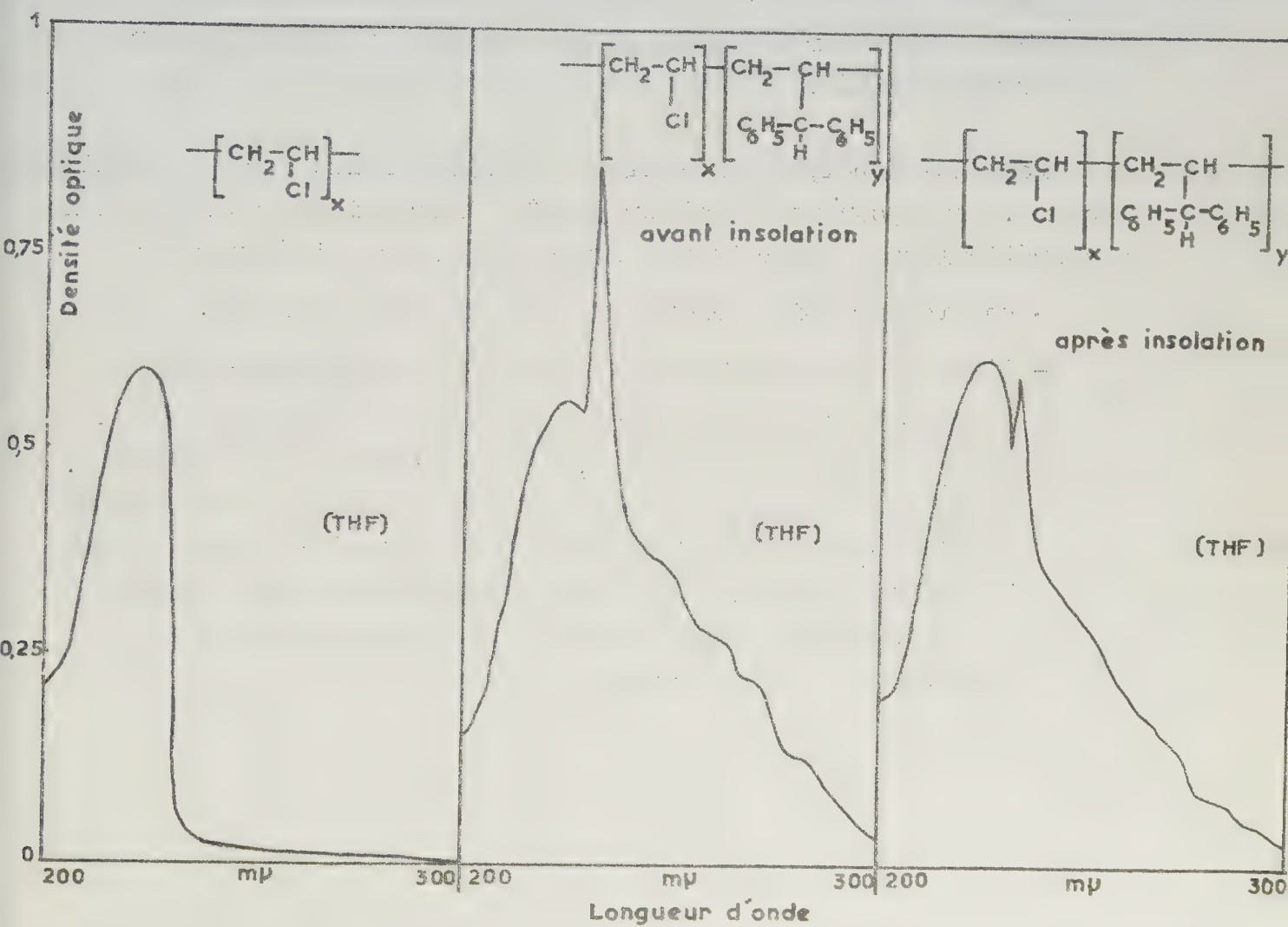


Fig. 25

Par comparaison des spectres on peut attribuer le pic à 233 m μ aux éléments structuraux polydiphénylpropène. L'atténuation observée sur le spectre du copolymère insolé ne s'explique dans ce cas que par une diminution du nombre de ces motifs, et donc par une dégradation du polymère au niveau des éléments polydiphénylpropène. L'augmentation de viscosité observée dans la solution en est d'ailleurs une autre preuve. Dès lors il est logique d'imaginer une dégradation similaire sur les polymères substitués, dont un certain nombre de substituants se trouveraient de la sorte arrachés à la chaîne principale. S'ajoutant à l'absorption par les noyaux du copolymère chlorure de polyvinyle - polydiphénylpropène, cette dernière cause contribue à diminuer d'autant la photosensibilité des polymères que nous avons préparés.

Pour les copolymères greffés de polyacroléine sur le polydiphénylpropène, nous pouvons attribuer de même leur moindre aptitude à la photoréticulation que celle de leurs homologues linéaires à :

- une teneur moins élevée en groupements vinyliques,
 - l'absorption des noyaux aromatiques du polymère-tronc,
 - la dégradation du polymère au niveau des éléments structuraux polydiphénylpropène, points d'attache des greffons.
- Comme les polymères préparés ont des greffons relativement courts (conditions d'une bonne solubilité) on comprend que le temps de gélation se trouve considérablement augmenté et qu'il puisse même se faire que l'exposition aux UV ne conduise qu'à des microgels.

En résumé le choix du polymère, sur lequel a été effectuée la substitution ou le greffage n'apparaît pas favorable à la préparation des résines photoréticulables. Dans un contexte plus général on peut faire remarquer que les polymères polymétallés sont souvent des polymères polycycliques, donc fort absorbants. De plus les énergies de dissociation des composés organiques synthétisés par voie anionique sont généralement faibles, et ceux-ci apparaissent particulièrement labiles aux courtes longueurs d'onde (exemple du polydiphénylpropène). Il est donc peu probable que l'on puisse appliquer la méthode de préparation étudiée dans la première partie à la synthèse de polymères hautement photosensibles.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les essais de préparation par voie anionique de nouveaux polymères photoréticulables nous ont conduit à un certain nombre de résultats nouveaux que nous passerons rapidement en revue:

1) Nous avons mis en évidence de nouveaux polymères polycarbanioniques

a) le polyvinyl-9-fluorène métal : celui-ci pouvant être le sodium ou le lithium.

b) la polyacroléine-sodium.

2) Nous avons préparé de nouveaux produits macromoléculaires.

a) par substitution de divers chlorures d'acide ou halogénures d'alcoyle sur le copolymère chlorure de polyvinyle - polydiphénylpropène.

Les copolymères de polydiphényl-3,3-cinnamoyl-3-propène-1 et de polydiphényl-3,3-allyl-3-propène-1 ont toutefois des propriétés photosensibles médiocres. Le copolymère substitué de polydiphényl-3,3. (époxy-2,3-propyl-1)3-propène-1 peut être réticulé en utilisant des diamines.

b) par greffage de l'acroléine sur le copolymère chlorure de polyvinyle - polydiphénylpropène polymétallé. Le copolymère obtenu a des greffons comportant des groupements vinyliques libres.

c) par copolymérisation anionique ou radicalaire.

Nous avons notamment copolymérisé à température élevée l'acroléine et l'oxyde d'éthylène.

Nous avons aussi réalisé le greffage photosensibilisé de monomères éthyléniques sur les polyacroléines préparées par voie anionique.

3) Nous avons proposé une structure séquencée pour les polymères d'acroléine, en nous fondant sur les résultats suivants, qui ne pourraient trouver d'interprétation dans le cas d'une hypothèse statistique.

a) par amorçage de la polymérisation par du naphthalène-sodium sur lequel on a fait réagir mole à mole de l'oxyde d'éthylène, il y a suppression presque totale de la vibration de valence des $-C=O$.

b) par greffage de l'acroléine sur des polymères polycarbanioniques on constate la diminution du taux de fonctions aldéhydes avec l'augmentation de la longueur moyenne des greffons.

c) l'incrément d'indice des polymères linéaires varie d'une façon continue en fonction de leur masse moléculaire.

4) Nous avons enfin mis en évidence les propriétés photosensibles des polyacroléines et des copolymères d'acroléine préparés par voie anionique.

Nous avons montré que ces polymères peuvent être réticulés photochimiquement et nous avons expliqué la réaction par un mécanisme de pontage méthylénique. Nous avons trouvé que la vitesse de gélification peut être accrue par addition de sensibilisateurs, de préférence de composés carbonylés photolysables aux courtes longueurs d'onde. Certains colorants permettent également la réticulation à la lumière visible. Nous avons établi que la vitesse de gélification est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en sensibilisateur et varie en raison directe de la masse moléculaire du polymère insolé.

En tant que résines photosensibles les polymères décrits se caractérisent par leur mode de préparation exclusivement anionique et par leur structure comportant des groupements vinyliques libres contrairement aux polymères photoréticulables décrits actuellement dans la littérature, qui présentent généralement dans leur formule le groupement photosensible $-\overset{|}{\text{CO}}-\text{CH}=\text{CH}-$.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - M. HEPHER,
J. Photog. Sci., vol.12, p.181, (1964).
- (2) - W.E.F. GATES,
British pat., 566.795, (1945).
- (3) - M. KOIZUMI et col.,
J. Inst. Polytech. Osaka City Univ. n°1,1 (1951).
- (4) - G. OSTER,
Nature, 173, p.300, (1954).
- (5) - G.K. OSTER et G. OSTER
U.S. pat., 2.996.381 (1961).
- (6) - G. OSTER,
Photog. Sci. and Engng., n°4, vol.4, p.237, (1960).
- (7) - A. SHEPP, S. CHABEREK et R.J. ALLEN,
Abstr. of Photochem. Symp. Univ. of Rochester (1963).
- (8) - A. SHEPP, S. CHABEREK et R. Mac NEIL,
J. Phys. Chem., 66, p.256, (1962).
- (9) - A.K. SCHWERIN, S. LEVINOS et F.W.H. MUELLER,
Ger., 1.085.423
(General Aniline et Film Corp.) (1959).
- (10) - L. PLAMBECK, Jr
U.S. pat. 2760.863 (1956).
- (11) - G. OSTER,
U.S. pat. 2.875.047 (1959).
- (12) - W. NEUGEBAUER et T. TOMANEK,
(Azoplate Corp.) U.S. pat. 2.759.820 (1956).
- (13) - E.L. MARTIN, (du Pont de Nemours et Co.)
U.S. pat., 2.902.365 (1959).

- (14) - W. NEUGEBAUER et M. TOMANEK,
(Azoplate Corp.) U.S. pat. 2.757.090 (1956).
- (15) - W. NEUGEBAUER, K. KASPER et M. GLOS,
(Kable et Co Akit. Ges) Ger. 1.046.317 (1958).
- (16) - R.M. LEEKLEY,
(Time, Inc.) Ger. 1.103.019 (1958).
- (17) - E.I. du Pont de Nemours et Co, Brit. pat., 834.337 (1957).
- (18) - H.E. CRAWFORD, (du Pont de Nemours et Co),
U.S. pat. 2.993.789, (1961).
- (19) - D.M. DUMERS et C.E. DIENER,
(General Aniline et Film Corp.),
U.S. pat. 3.029.145. (1960).
- (20) - S.B. ELLIOTT,
(Ferro. Corp.) U.S. pat., 2.712.996, (1955).
- (21) - G.K. OSTER et G. OSTER,
Symposium de Chimie Macromoléculaire, Moscou,
Part 3, p.289, (1960).
- (22) - DAVIS et POPE,
U.S. National Bureau of Standards Circulaire 565,
août 1955.
- (23) - M. HEPHER,
Penrose Annual, 49, p.122, (1956).
- (24) - S.H. MERRILL, H. STEWART et C.C. UNRUH,
J. Appli. Polymer. Sci., 7, p.273, (1963).
- (25) - E.M. ROBERTSON et J.A. Van ALLAN,
(Eastman Kodak Co), U.S. pat. 2.870.011, (1959).
- (26) - A. SCHÖNBERG,
Präparative organische Chemie, p.23,
Springer Verlag, (1958).
- (27) - G.W. LEUBNER, J.Z.R. WILLIAMS et C.C. UNRUH,
(Eastman Kodak Co), U.S. pat. 2.811.510, (1957).

- (28) - E.M. ROBERTSON et C.C. UNRUH, (Eastman Kodak Co)
U.S. pat. 2.811.443 (1957).
- (29) - G.A. SCHROTER et P. RIEGER,
Kunststoff, p.278, (1954).
- (30) - M.J.S. MICHIELS et R.P.J. THIEBAUT, (Kodak Pathé),
Brev. fr. 1.137.056, (1957).
- (31) - W. THOMA, O. BAYER et H. RINKE, (Agfa A.G.),
U.S. pat. 3.023.100, (1957).
- (32) - W. THOMA et H. RINKE (Farbenfabriken Bayer A.G.),
U.S. pat. 3.043.802, (1959).
- (33) - L.M. MINSK, W.P. Van DEUSEN et E.M. ROBERTSON,
(Eastman Kodak Co.)
U.S. pat. 2.610.120, (1952).
- (34) - L.M. MINSK, J.G. SMITH, W.P. Van DEUSEN et J.F. WRIGHT,
(Eastman Kodak Co.),
J. Appl. Polymer. Sci. 2, p.302, (1959).
- (35) - A. de WAELE et J.H. CROKER, (Gestener Ltd.),
Ger. 1.104.339, (1956).
- (36) - R.C. ADAMS, (Algraphy Ltd),
Ger. 1.106.181, (1959).
- (37) - L.M. MINSK, W.P. Van DEUSEN et E.M. ROBERTSON,
(Eastman Kodak Co.),
U.S. pat. 2.751.296, (1956).
- (38) - M. BURG, (du Pont de Nemours et Co),
Brit. pat. 854.980, (1958).
- (39) - M. BURG, (du Pont de Nemours et Co),
U.S. pat. 3.043.805, (1958).
- (40) - W.R.SANTER et M. BURG, (du Pont de Nemours et Co),
U.S. pat. 2.972.540, (1961).
- (41) - S.H. MERRILL et D.A. SMITH,
(Eastman Kodak Co.),
U.S. pat. 2.861.057, (1958).

- (42) - C.C. UNRUH et C.F.H. ALLEN,
(Eastman Kodak Co.),
U.S. pat. 2.716.097, (1955).
- (43) - C.F.H. ALLEN et J.A. Van ALLAN,
(Eastman Kodak Co.),
U.S. pat. 2.566.302, (1951),
- (44) - E.L. MARTIN, (du Pont de Nemours et Co),
U.S. pat. 2.929.710, (1960).
- (45) - D. SCHELLENBERG et H. BARTL,
(Farbenfabriken Bayer Akit. Ges.),
U.S. pat. 2.948.706, (1960).
- (46) - J. GOLÉ¹ et H. CALVAYRAC,
C.R. Acad. Sci. Paris, 260, p.196, (1965).
- (47) - J. GOLÉ¹ et H. CALVAYRAC,
C.R. Acad. Sci. Paris, 260, p.552, (1965).
- (48) - D. BRAUN,
Makromol. Chem., 30, p.85, (1959).
- (49) - F.C. LEAVITT et L.U. MATTERNAS,
Am. Chem. Soc. Meeting, Abst. Papers, 138, p.5, (1960).
- (50) - F.C. LEAVITT et L.U. MATTERNAS,
J. Polymer. Sci., 45, p.249, (1960).
- (51) - A. DONDOS et P. REMPP,
C.R. Acad. Sci. Paris, 254, p.1064, (1962).
- (52) - A. DONDOS,
Bull. Soc. Chim. France, 12, p.2762, (1963).
- (53) - J. GOLÉ¹ et G. GOUTIERE,
C.R. Acad. Sci. Paris, 254, p.1067, (1962).
- (54) - J. GOLÉ¹, G. GOUTIERE et P. REMPP,
C.R. Acad. Sci. Paris, 254, p.3867, (1962).

- (55) - J. GOLÉ¹ et G. GOUTIERE,
C.R. Acad. Sci. Paris, 257, p.674, (1963).
- (56) - J. GOLÉ¹ et G. GOUTIERE,
Bull. Soc. Chim. France, p.162, (1965).
- (57) - A. REMBAUM et J. MOACANIN,
Am. Chem. Soc. Preprints, vol.3, p.251, (1962).
- (58) - D. BRAUN et I. LOFLUND,
Makromol. Chem., 53, p.219, (1962).
- (59) - G. GREBER et G. EGLE,
Makromol. Chem., 54, p.136, (1962).
- (60) - G. GREBER et G. EGLE,
Makromol. Chem., 53, p.206, (1962).
- (61) - G. GREBER et G. EGLE,
Makromol. Chem., 59, p.174, (1963).
- (62) - G. GREBER et G. EGLE,
Makromol., Chem., 62, p.196, (1963).
- (63) - G. GREBER et G. EGLE,
Makromol., Chem., 64, p. 68, (1963).
- (64) - G. GREBER et G. EGLE,
Makromol., Chem., 64, p.207, (1963).
- (65) - F. WENGER et S.P.S. YEN,
Am. Chem. Soc. Preprints, vol.3 p.162, (1962).
- (66) - P. REMPP et M.H. LOUCHEUX,
Bull. Soc. Chim. France, p.1497, (1958).
- (67) - D. MORANTZ et E. WARHURTZ,
Trans. Faraday Soc., 52, p.1375, (1956).
- (68) - C.R. HAUSER et R.S. YOST,
J. Am. Chem. Soc., 69, p.2325, (1947).

- (69) - C.R. HAUSER et P.J. HAMRICK, Jr.
J. Am. Chem. Soc., 79, p.3142, (1957).
- (70) - M.T. TETENBAUM et C.R. HAUSER,
J. Org. Chem., 23, p.229, (1958).
- (71) - NORMANT et ANGELO,
Bull. Soc. Chim. France, p.354, (1960).
- (72) - G. CAUQUIL, J. ROUZAUD et J. BOYER,
Bull. Soc. Chim. France, 11, p.1319, (1958).
- (73) - G. WITTIG, G. HARBORTH et W. MERKLE,
Ber., 77, p.315, (1944).
- (74) - E.D. BERGMANN et D. KATZ,
J. Chem. Soc., p.3216, (1958).
- (75) - J.P. ROTH, P. REMPP et J. PARROD,
C.R. Acad. Sci. Paris, 251, p.2356, (1960).
- (76) - MOUREU,
Annales de Chimie et de Physique, 7, (2), 161.
- (77) - S. ISHIDA,
Bull. Chem. Soc. Japan, 33, p.726, (1960).
- (78) - J. REDTENBACHER,
Annalen der Chemie und Pharmacie, 47, p.113, (1843)
- (79) - CH. MOUREU et CH. DUFRAISSE,
C.R. Acad. Sci. Paris, 175, p.127, (1922).
- (80) - F.E. BLACET, G.H. FIELDING et J.G. ROOF,
J. Am. Chem. Soc., 59, p.2375, (1937).
- (81) - D.E. ADELSON, (Shell Development Co),
U.S. pat., 2.326.736, (1943).
- (82) - H. CHERDRON, R.C. SCHULZ et W.KERN,
Makromol, Chem., 32, p.197, (1959).

- (83) - R.C. SCHULZ, I. LÖFLUND et W. KERN,
Makromol. Chem., 32, p.209, (1959).
- (84) - C.W. SMITH et D.G. NORTON,
U.S. Pat., 2.702.823, (1955).
- (85) - G.W. HEARNE, D.S. LAFRANCE et E.G. SHOKAL,
(Shell Development Co),
U.S. pat., 2.809.185, (1957).
- (86) - Vereinigte Glanzstoff Fabriken A.G. Brit. pat. 763.900, (1956)
- (87) - J. FURUKAWA,
Kogyo Kagaku Zasshi, 61, p.1046, (1958).
- (88) - R.C. SCHULZ,
Makromol. Chem., 17, p.62, (1955).
- (89) - E.G. SHOKAL,
(Shell Development Co),
U.S. pat. 2.819.252, (1958).
- (90) - R. HANK et H. SCHILLING,
Makromol. Chem., 76, p.134, (1964).
- (91) - DEGUSSA,
Ger. pat., 1.059.661, 1.059.662, 1.059.663, (1959).
- (92) - M.M. KOTON et I.V. ANDREEVA,
Vysokomolekul., 4, p.1537, (1962).
- (93) - R.C. SCHULZ et W. PASSMANN,
Makromol. Chem., 60, p.139, (1963).
- (94) - R.C. SCHULZ,
Angew. Chem., 9, p.357, (1964).
- (95) - Y. NAGAI et T. NAKAJIMA,
Kōgyo Kagaku Zasshi, 66, p.1905, (1963).
- (96) - M.M. KOTON, I.V. ANDREEVA et K.A. KOVALEVA,
Vysokomolekul., Soedin, 4, p.528, (1962).

- (97) - M.M. KOTON, I.V. ANDREEVA et Y.P. GETMANCHUK.,
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 155, p.836, (1964).
- (98) - C.E. SCHILDKNECHT,
Vinyl and Related Polymeres, John Wiley and sons,
New York, (1952).
- (99) - C.W. SMITH,
Acrolein, John Wiley and sons, New York, (1962).
- (100) - Deutsche Gold und Silber Scheidenstalt vormals Roessler,
Ger. pat. 1.083.545, (1960).
- (101) - H.F. MARK et N. OGATA,
J. Polymer. Sci., p.3439, (1963).
- (102) - K.H. RINK,
(Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt vorm.
Roessler), Ger., pat. 1.064.237, (1959).
- (103) - G. MINO et S. KAIZERMAN,
(American Cyanamid Co)
Ger. pat. 1.082.408, (1960).
- (104) - W. KERN, R.C. SCHULZ et I. LÖFLUND,
(Deutsche Gold und Silber...)
Ger. pat. 1.083.051, (1960).
- (105) - G.E. Van GILS,
(General Tire and Rubler Co).
Ger. pat. 1.109.898, (1962).
- (106) - R.C. SCHULZ et W. SCHNABEL,
Makromol. Chem., 31, p.181, (1959).
- (107) - D. RICHARDS et M. SZWARC,
Trans. Faraday Soc., 55, p.164, (1959).
- (108) - J. GOLÉ et M. WEISROCK,
C.R. Acad. Sci. Paris, 260, p.5815, (1965).

- (109) - J. FURUKAWA et T. SAEGUSA,
Polymerization of aldehydes and oxides,
John Wiley and sons, New York (1963).
- (110) - Z. MACHACEK, J. MEJZLIK et I. Pac.,
J. Polymer. Sci ., 52, p.309, (1961).
- (111) - Charbonnages de France, Brev. Fr. 1.302.017, (1962).
- (112) - J. FURUKAWA, T. SAEGUSA et H. FUJIL,
Makromol. Chem., 44-46, p.398, (1960).
- (113) - W.P. LANGSDORF et G.S. STAMATOFF,
U.S. pat. 2.848.437, (1958).
- (114) - W. GOODES et R. GRAHAM,
Brev. Belge, 558.911, (1958).
- (115) - G. OSTER et O. SHIBATA,
J. Polymer Sci, 26, p.233, (1957).
- (116) - W. COOPER et M. FIELDEN,
J. Polymer Sci., 28, p.442, (1958).
- (117) - C.C. MENON et S.L. KAPUR,
J. Appli. Polymer Sci., 1, p.372, (1959).
- (118) - W. COOPER, S. MILLER et M. FIELDEN,
J. Polymer Sci., 34, p.651, (1959).
- (119) - N. GEACINTOV, V. STANNETT et E.W. ABRAHAMSON,
Makromol. Chem., 36, p.52, (1959).
- (120) - G. OSTER, G.K. OSTER et H. MOROSON,
J. Polymer Sci., 34, p.671, (1959).
- (121) - G.H. CARTLEDGE,
J. Am. Chem. Soc., p.906, (1941).
- (122) - G. KORNFELD,
Sc. et Ind. Phot., p.378, (1952).

- (123) - F. OEHME,
Chemischer Ztg., 82, p.33, (1958).
- (124) - S. TOPPET, G. DELZENNE et G. SMETS,
J. Polymer Sci., 4, p.1539, (1964).
- (125) - M. TSUDA,
J. Polymer Sci., vol.2, p.2907, (1964).
- (126) - S.H. MERRILL, C.C. UNRUH et E.M. ROBERTSON,
(Eastman Kodak Co.),
U.S. pat. 2.831.768, (1958).
- (127) - E.M. ROBERTSON, W.P. Van DEUSEN et L.M. MINSK,
J. Appl. Polymer Sci., 2, p.308, (1959).
- (128) - G. OSTER,
Polymer letters, vol.2, p.1181, (1964).
- (129) - L.M. MINSK et W.P. Van DEUSEN,
(Eastman Kodak Co.),
U.S. pat. 2.732.297, (1956).
- (130) - M. TSUDA,
Polymer letters, vol.2, p.1143, (1964).
- (131) - T. YOSHINAGA, Y. CHIEN et S. KIKUCHI,
Kogyo Kagaku Zasshi, 66, p.665, (1963).
- (132) - R. PUMMERER et H. KEHLEN,
Ber., 66, p.1107, (1933).
- (133) - G.K. OSTER, G. OSTER et H. MOROSON,
J. Polymer Sci., 34, p.671, (1959).
- (134) - S.H. MERRILL et C.C. UNRUH,
J. Appl. Polymer Sci., 7, p.273, (1963).
- (135) - M. HEPHER et H.M. WAGNER, (Kodak Ltd),
Brit. pat. 392.811, (1957).
- (136) - A. CHARLESBY,
Proc. Roy. Soc. A, 222, p.542, (1954).
- (137) - A. CHARLESBY et S.H. PINNER,
Proc. Roy. Soc. A, 249, p.367, (1959).

T A B L E .des M A T I E R E S

AVANT-PROPOS.-

Page

INTRODUCTION.- Différentes compositions photosensibles à base de polymères. Caractéristiques de nos méthodes de préparation. 3

PREMIERE PARTIE

ESSAIS de PREPARATION de
POLYMERES PHOTSENSIBLES

PAR

ACTION de COMPOSES HALOGENES OLEFINIQUES
sur des POLYMERES POLYMETALLES

<u>CHAPITRE - I</u>	: Etude bibliographique	17
<u>CHAPITRE - II</u>	: Préparation de polymères polymétallés.	21
<u>CHAPITRE - III</u>	: Action des dérivés halogénés sur les polymères polymétallés.	33
	I.Action des halogénures d'alcoyle.	33
	II.Action des chlorures d'acide.	44
	III.Action de l'épichlorhydrine.	50

DEUXIEME PARTIE

ESSAIS de PREPARATION de
POLYMERES PHOTSENSIBLES
PAR

POLYMERISATION ANIONIQUE
d'ALDEHYDES ETHYLENIQUES

<u>CHAPITRE - I</u>	: Etude bibliographique.	57
<u>CHAPITRE - II</u>	: Préparation d'homopolymères et de copolymères d'acroléine et de méthyl α acroléine.	63
	I. Homopolymères d'acroléine.	63
	II. Homopolymères de méthacroléine.	71
	III. Essais de copolymérisation avec l'oxyde d'éthylène.	72
	IV. Copolymères greffés d'acroléine.	75
CHAPITRE - III	: Propriétés des polyacroléines préparées par voie anionique.	87

TROISIEME PARTIE

ESSAIS de PHOTORETICULATION

CONDITIONS OPTIMA de SENSIBILISATION

<u>CHAPITRE - I</u>	: Méthode expérimentale et résultats.	97
	I. Description de la méthode.	97
	II. Polymères linéaires d'acroléine et de méthyl α acroléine.	100

III. Copolymères substitués de polydiphénylpropène.	116
IV. Copolymères greffés d'acroléine sur le polydiphénylpropène.	120
<u>CHAPITRE - II</u> : Discussion des résultats précédents.	123
I. Choix des sensibilisateurs.	123
II. Essai d'étude statistique de la photoréticulation.	129
III. Discussion des résultats obtenus avec les copolymères substitués et greffés de polydiphénylpropène.	134
<u>CONCLUSIONS GENERALES.</u>	141
<u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	145

DEUXIEME THESE

Les STRUCTURES CHIMIQUES SUPERFICIELLES des
NOIRS de CARBONE

Vu :

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE

CH. EYRAUD

G. VALLET

J. GOLÉ

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 25 MARS 1966

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

